

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А. А. Мартинкевич, Н. Р. Прокопчук

ПИГМЕНТЫ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ



*Рекомендовано
учебно-методическим объединением
по химико-технологическому образованию в качестве
учебно-методического пособия для студентов учреждений
высшего образования по специальности
1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ,
материалов и изделий» специализации
1-48 01 02 03 «Технология лакокрасочных материалов»*

Минск 2014

УДК 667.622(075.8)
ББК 35.74я73
М25

Рецензенты:
кафедра неорганической химии
Белорусского государственного университета;
доктор химических наук, заведующий лабораторией
химии лакокрасочных и вяжущих материалов
ГНУ ИОНХ НАН Беларуси
В. Д. Кошевар

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Мартинкевич, А. А.

М25 Пигменты для современных лакокрасочных материалов : учеб.-метод. пособие для студентов по специальности 1-48 01 02 «Химическая технология производства и переработки органических материалов» специализации 1-48 01 02 03 «Технология лакокрасочных материалов» / А. А. Мартинкевич, Н. Р. Прокопчук. – Минск : БГТУ, 2014. – 130 с.
ISBN 978-985-530-331-3.

Настоящее учебно-методическое пособие подготовлено в соответствии с учебной программой одноименного курса и включает сведения о свойствах, производстве и применении всех основных классов природных и синтетических пигментов и наполнителей, используемых для получения пигментированных лакокрасочных материалов.

УДК 667.622(075.8)
ББК 35.74я73

ISBN 978-985-530-331-3 © УО «Белорусский государственный технологический университет», 2014
© Мартинкевич А. А., Прокопчук Н. Р., 2014

ВВЕДЕНИЕ

Курс «Пигменты для современных лакокрасочных материалов» относится к числу специальных дисциплин, изучаемых студентами специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 02 03 «Технология лакокрасочных материалов».

Данная дисциплина базируется на основных разделах общеобразовательных дисциплин: общей и неорганической химии, физической, коллоидной, органической, аналитической химии, процессах и аппаратах химической технологии, общей химической технологии, химии и физике пленкообразующих веществ – и непосредственно предваряет изучение дисциплин «Пигментирование лакокрасочных материалов» и «Химия и технология лакокрасочных материалов и покрытий».

Главная задача изучаемой дисциплины – повышение уровня профессиональной подготовки будущих специалистов лакокрасочной промышленности в вопросах химии, технологии и свойств пигментов, их влияния на свойства получаемых пигментированных лакокрасочных материалов. Главная задача изучаемой дисциплины – ознакомление будущих специалистов с применяемыми в промышленности неорганическими и органическими пигментами, технологиями их синтеза и применения в целях создания декоративных и защитных пигментированных лакокрасочных покрытий.

1. ПИГМЕНТЫ. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ

.....

В общем виде краска или эмаль – это суспензия пигмента в пленкообразующем веществе.

Все известные красящие вещества делятся по отношению к пленкообразователю на пигменты (нерастворимы в пленкообразующем веществе) и красители (растворимы). Понятие «пигмент» – «краситель» может быть относительным, так как ряд красящих веществ могут растворяться в одних пленкообразователях и не растворяться в других.

Красящие вещества известны очень давно, но в настоящее время на пигменты возлагается еще и масса побочных требований. Производство пигментов как отрасль промышленности появилось в XVIII в. В 1704 г. Дисбахом была получена Берлинская лазурь, в 1828 г. началось производство ультрамарина, в начале XX в. – титановых белил. Применяемые в лакокрасочной промышленности пигменты на 80% являются неорганическими, однако определенное будущее у органических пигментов несомненно есть, и их доля будет увеличиваться с развитием химии и технологии основного органического синтеза.

Основная задача пигмента – придание покрытию определенного внешнего вида, однако пигменты влияют практически на все свойства лакокрасочного покрытия. Частицы пигмента могут частично поглощать и диффузно или зеркально отражать падающий на них свет. Отношение пигмента к падающему свету определяется в основном его природой и формой частиц. Так, пигменты синих тонов избирательно поглощают более длинноволновую часть света и диффузно рассеивают во все стороны более коротковолновые лучи, вызывая тем самым ускоренное разрушение пленки. Пигменты красных тонов действуют наоборот, следовательно, в защитных покрытиях, подверженных длительному воздействию света, более выгодно применять красные пигменты.

В последние годы широкое применение в качестве пигментов нашли алюминиевые порошки (сферическая форма частиц) и пудры (чешуйчатая). В красочной пленке пудры располагаются параллельно поверхности и работают как мини-зеркала, так что почти весь свет отражается от поверхности, в том числе и инфракрасный.

По защитным свойствам все пигменты делятся следующим образом:

- 1) ингибитивные (свинцовый сурик, основной хромат цинка, цинковый крон, цинковая пыль, алюминиевая пудра);
- 2) нейтральные (барит, некоторые оксиды железа);
- 3) стимуляторы коррозии (некоторые оксиды железа).

Основной потребитель лакокрасочных материалов – тяжелая промышленность, так как из большого числа существующих методов защиты металлов от коррозии шире всего применяется покрытие пленкой, металлической либо лакокрасочной. Преимущество лакокрасочной пленки в большем ассортименте, лучшей адгезии, способности следовать за всеми изменениями формы и размера изделий, вызванными температурными колебаниями.

Некоторые пигменты обладают комплексом специфических свойств, которые и определяют область их применения. Например, HgO и Cu_2O входят в состав противообрастающих красок для подводных частей морских судов, некоторые пигменты есть в составе светящихся красок, в состав термоскопических красок входят пигменты, способные изменять цвет при определенной температуре. $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{AgI}$ обратимо меняет цвет от темно-желтого до темно-коричневого при 40°C . Изменение окраски происходит вследствие перестройки кристаллической структуры. Кроме лакокрасочной промышленности ряд пигментов применяется и в других отраслях. Сажа используется в полиграфии и резиновой промышленности, оксид титана – для матирования тканей и волокон и т. д.

Классификация пигментов

Общепринятой классификации пигментов пока нет. Первая попытка была предпринята Е. Е. Вагнером, он положил в основу классификации положение металла в периодической системе. Такая классификация оказалась несостоятельной, так как в одну группу попадали пигменты не только разного цвета, но и совершенно разных технических свойств. Классификация по цвету также несостоятельна, так как в одной группе оказываются пигменты с разными химическими и техническими свойствами, а пигменты со сходными свойствами попадают в разные группы (оксиды железа).

Наиболее приемлема классификация по двум признакам:

- 1) цвет;
- 2) химический признак.

Тогда все пигменты делятся на две *группы*:

- 1) ахроматические (черные, белые и серые);
- 2) хроматические (цветные).

Ахроматические делятся на три *подгруппы*:

1. Белые:

а) TiO_2 ;

б) ZnO – цинковые белила;

в) $\text{ZnS} \cdot \text{BaSO}_4$ – литопон; $\text{ZnS} \cdot \text{CaSO}_4$ – сульфопон;

г) $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ – свинцовые белила.

2. Серые:

а) алюминиевая пудра;

б) цинковая пыль.

3. Черные:

а) сажа;

б) черни;

в) черный железоксидный.

Хроматические делятся на две большие *подгруппы*:

1. Желтые, оранжевые и красные пигменты:

а) крона (соли хромовой кислоты H_2CrO_4), хромофор CrO_4^{-2} ;

б) желтый кадмий (CdS) и красный кадмий ($\text{CdS} \cdot n\text{CaSe}$), хромофоры S^{-2} , Se^{-2} ;

в) красный и желтый оксиды железа (Fe^{+3} , Fe^{+2});

г) свинцовые пигменты (PbO – глет, Pb_3O_4 – сурик), хромофор Pb^{+2} .

2. Синие, зеленые и фиолетовые пигменты:

а) хромовые пигменты – окись хрома (Cr_2O_3) и зелень Гинье (изумрудная зелень) ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), хромофор Cr^{+3} ;

б) марганцевые пигменты (Mn^{+3} , Mn^{+5} , Mn^{+6});

в) медные пигменты Cu^{+2} ;

г) ультрамарин ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{S}_4\text{O}_{24}$);

д) железная лазурь;

е) смешанные зелени (получают смешением кронов с железной лазурью);

ж) кобальтовые пигменты Co^{+2} .

Классификация органических пигментов и отдельная классификация пигментов специального назначения будет приведена ниже.

Основные свойства пигментов, определяющие возможность и рациональность использования в составе лакокрасочных материалов

Для характеристики свойств пигментов применяют ряд показателей, их можно разбить на 5 групп.

1. Химические показатели:
 - а) основной химический состав;
 - б) наличие примесей;
 - в) содержание водорастворимых солей;
 - г) рН водной вытяжки.
2. Физические показатели:
 - а) кристаллическая структура;
 - б) форма частиц;
 - в) дисперсность;
 - г) показатель преломления;
 - д) цвет;
 - е) твердость;
 - ж) удельная поверхность;
 - з) насыпной вес и насыпной объем.
3. Технические показатели:
 - а) укрывистость;
 - б) маслосмолность;
 - в) интенивность;
 - г) термостойкость;
 - д) светостойкость;
 - е) коррозионная стойкость;
 - ж) атмосферостойкость;
 - з) стойкость при смешении с другими пигментами.
4. Техничко-экономические показатели (рациональность производства):
 - а) стоимость исходного сырья;
 - б) доступность сырья;
 - в) сложность производства.
5. Санитарно-гигиенические показатели:
 - а) вредность производства;
 - б) вредность применения.

2. СВОЙСТВА ПИГМЕНТОВ

.....

Важность знания основного химического состава очевидна, однако далеко не всегда оно дает возможность судить о технических свойствах пигмента. Тем не менее, например, чем больше в литопоне (сульфид цинка и сульфат бария) содержание сульфида цинка, тем лучшими техническими свойствами он обладает.

Наличие примесей и водорастворимых солей нежелательно, так как водорастворимые соли вымываются из пленки с образованием микропустот, а такие примеси, как известь, могут омылять пленкообразователь. Тем не менее и примеси, и водорастворимые соли всегда присутствуют, избавиться от них полностью невозможно.

РН водной вытяжки пигментов должен находиться в пределах 6,5–7,5.

Кристалличность пигментов

В зависимости от внешних условий возможно три агрегатных состояния вещества, каждое отличается характером движения частиц, который, в свою очередь, зависит от типа связи их друг с другом. По степени распространенности среди твердых тел выделяется кристаллическое состояние, которое характеризуется строго определенной ориентацией частиц друг относительно друга. Это, в свою очередь, обуславливает и внешнюю форму тела в виде какого-либо многоугольника – кристалла. В идеале кристалл ограничен плоскими гранями, сходящимися в точечных вершинах и прямолинейных ребрах. Такие монокристаллы иногда встречаются в природе, можно также получить их искусственно. Но большинство известных кристаллических тел являются поликристаллическими, т. е. сростками большого количества мелких кристаллов, они имеют неправильную внешнюю форму, но правильное внутреннее строение.

Получение кристаллов из растворов называют кристаллизацией. Процесс кристаллизации включает в себя:

- 1) образование перенасыщенных растворов;
- 2) возникновение зародышей кристаллизации;
- 3) рост кристалла;
- 4) перекристаллизация (сочетание процессов растворения и кристаллизации).

Одним из способов получения перенасыщенных растворов является химическое взаимодействие веществ. Если в результате химической реакции образуется малорастворимое вещество, то со временем его концентрация становится выше растворимости, и раствор по отношению к нему станет перенасыщенным.

Кристаллизация включает два процесса:

- 1) рост уже имеющихся центров кристаллизации за счет отложения новых молекулярных слоев;
- 2) возникновение центров кристаллизации.

В зависимости от условий эти процессы идут с разными скоростями. Если скорость первого процесса значительно больше скорости второго, то образуются крупные кристаллы, если наоборот – аморфный осадок, если скорости приблизительно равны, то образуется полидисперсная кристаллическая система.

Массовому возникновению центров кристаллизации способствует быстрое смешение холодных растворов, при медленном смешении горячих растворов образуются крупные кристаллы. Если в сосуде находятся полидисперсные кристаллы одного и того же вещества, то со временем будет постепенно происходить рост крупных кристаллов за счет растворения мелких. Это объясняется тем, что из-за большей удельной поверхности мелких частиц раствор по отношению к ним является ненасыщенным, и наоборот. Теоретически этот процесс завершится образованием одного крупного кристалла. Различная скорость роста отдельных граней кристалла обуславливает разнообразие форм. Изучением формы кристаллов занимается кристаллография.

Фазовое состояние твердого тела, характеризующееся правильной периодической повторяемостью в пространстве расположения структурных элементов, называется кристаллическим состоянием. Почти все неорганические и органические пигменты являются кристаллическими веществами, и большая часть их физических и технических свойств определяется именно кристаллическим состоянием.

В зависимости от вида структурных элементов и преобладающего характера связи между ними кристаллы подразделяются на атомные (ковалентная связь), ионные (ионная связь), молекулярные (силы межмолекулярного притяжения) и металлические (металлическая связь). Среди пигментов встречаются кристаллы со всеми видами связи, однако не всегда можно достаточно строго отнести кристалл к тому или другому виду. Чаще всего связи

в кристаллах пигментов, по своей природе являющихся солями или оксидами, имеют ионно-ковалентный характер. Молекулярные кристаллы наиболее характерны для органических пигментов. Преобладающий характер связи определяет многие свойства кристаллов – твердость, температуру плавления, электрические свойства и др.

То или иное конкретное расположение структурных элементов вещества в пространстве носит название *кристаллической структуры*. Определенный отрезок, при переносе на который в каком-либо направлении вся кристаллическая структура совмещается сама с собой, называется *трансляцией*. Совокупность трансляций образует *кристаллическую решетку*.

Важнейшим признаком кристаллов является их *симметрия*, характеризуемая элементами симметрии (плоскости, оси и центры симметрии). Для кристаллов возможны 32 различных набора элементов симметрии. Это так называемые *классы симметрии*. Параллелепипед, построенный из кратчайших трансляций, которые направлены по координатным осям, соответствующим симметрии кристалла, называется *элементарной ячейкой*. Углы при ее вершине и длины трансляций, являющихся ее ребрами, называются *параметрами решетки*. В зависимости от направления координатных осей и соотношения размеров трансляций, из которых образована элементарная ячейка, все классы симметрии, которые возможны для кристаллических решеток, делятся на 6 систем, называемых *сингониями*: кубическая, тетрагональная, гексагональная, ромбическая, моноклиновая и триклинная (рис. 1). Кубическая сингония относится к высшей категории симметрии, тетрагональная и гексагональная – к средней, ромбическая, моноклиновая и триклинная – к низшей.

Если элементарные ячейки, соответствующие шести сингониям, дополнить, по мере возможности, кратчайшими трансляциями, не совпадающими с осями координат, то в элементарных ячейках появятся дополнительные узлы кристаллической решетки. Эти узлы будут располагаться в пространстве между вершинами параллелепипеда, представляющего собой элементарную ячейку. Они могут располагаться в центрах всех граней – такая решетка носит название *гранецентрированной*; в центрах пары противоположных граней – *базоцентрированная* решетка; в центре ячейки – *объемноцентрированная* решетка. Если в ячейке нет узлов, кроме узлов в вершинах, то ячейка называется *примитивной*.

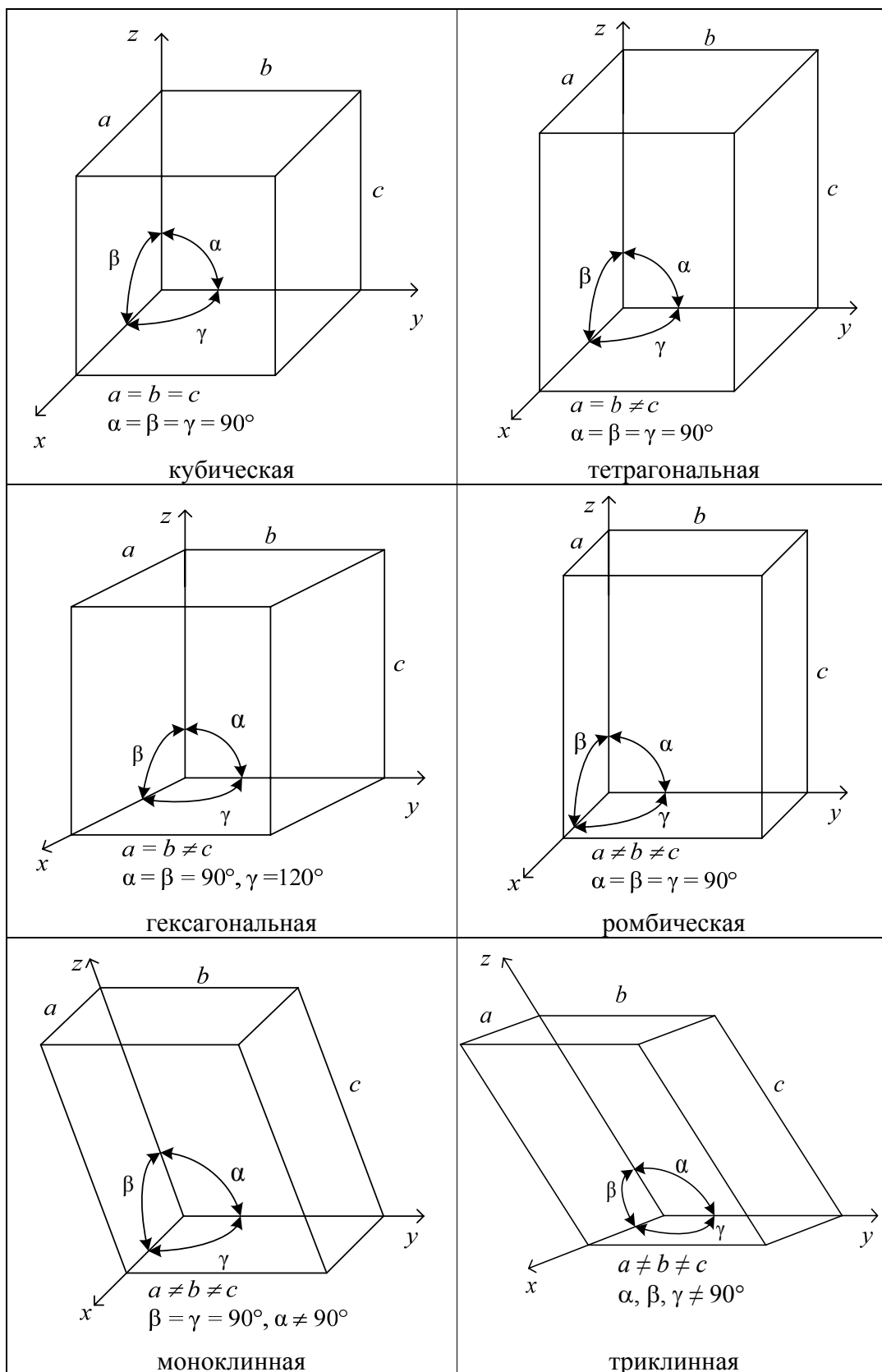


Рис. 1. Сингонии

Таким образом, по виду центровки решетки кубической сингонии подразделяются на гранецентрированные, объемноцентрированные и примитивные; решетки гексагональной сингонии – на дважды центрированные (два узла на большей объемной диагонали) и примитивные; решетки ромбической сингонии – на объемноцентрированные, базоцентрированные, гранецентрированные и примитивные; решетки моноклинной сингонии – на базоцентрированные и примитивные. Решетка триклинной сингонии может быть только примитивной. Эти 14 видов кристаллических решеток называются решетками Браве (рис. 2).

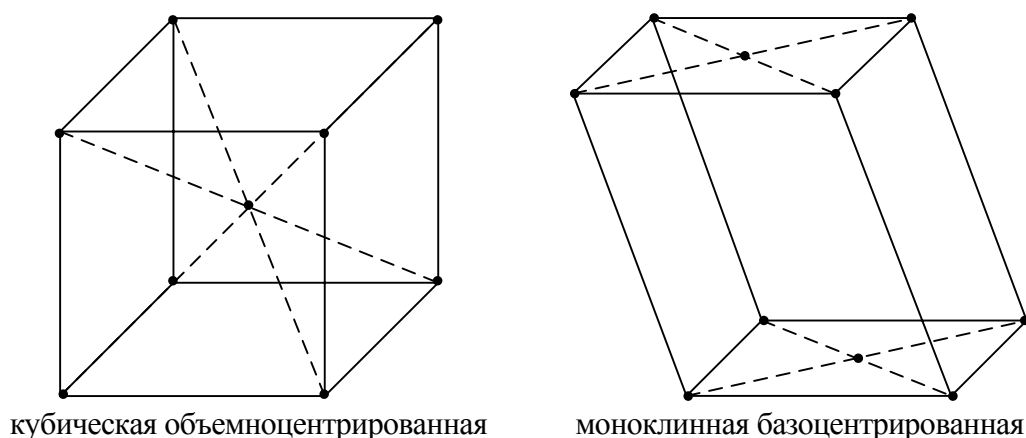


Рис. 2. Примеры решеток Браве

Для кристаллического состояния весьма характерно явление полиморфизма. *Полиморфизм* – это способность одного и того же химического вещества существовать в виде двух или нескольких кристаллических структур (модификаций). Переход из одной кристаллической модификации в другую называется полиморфным превращением. Кристаллические модификации одного и того же вещества обозначаются буквами греческого алфавита в порядке повышения температуры стабильного состояния данной модификации. Однако в химии пигментов для обозначения тех или иных модификаций часто пользуются исторически сложившимися названиями.

Каждая кристаллическая модификация стабильна в определенном температурном интервале. Переход из одной модификации в другую сопровождается тепловым эффектом: переход высокотемпературной модификации в низкотемпературную – выделением теплоты, обратный переход – поглощением теплоты. Переход одной кристаллической модификации в другую характеризуется обычно очень высоким значением энергии активации. В случае

перегрева вблизи температуры полиморфного превращения, а при переохлаждении даже при очень большом удалении от нее, число структурных элементов, обладающих достаточной энергией для перестройки в пространстве, невелико, тем более что поглощенная твердым телом энергия, даже сравнительно большая, распределяется между колоссальным числом структурных элементов. Поэтому вероятность полиморфного превращения незначительна. Таким образом, при данных условиях могут существовать метастабильные кристаллические модификации, т. е. модификации относительно устойчивые, но термодинамически неравновесные.

Знание и использование возможных полиморфных превращений того или иного химического соединения, применяемого в качестве пигмента, позволяет направленно регулировать его физико-химические свойства, которые у разных модификаций могут сильно различаться. Ближе по свойствам кристаллы в том случае, если они относятся к одной и той же категории симметрии, и тем более к одной и той же сингонии. Переход от низшей категории симметрии к средней вызывает в этом случае резкое расширение полосы поглощения света в длинноволновую область, что ведет к значительному изменению окраски пигмента.

Модификации, относящиеся к одной сингонии, могут значительно различаться по ряду физико-химических свойств – по плотности, показателю преломления, твердости и прочности кристаллов. Например, диоксид титана анатазной модификации имеет плотность 3840 кг/м^3 и показатель преломления 2,3, а рутильной модификации – 4200 кг/м^3 и 2,7 соответственно. Рутит характеризуется большей твердостью, чем анатаз, и большей склонностью к явлению фототропии (обратимому изменению окраски под действием света в присутствии небольших количеств примесей), тогда как анатаз проявляет большую фотохимическую активность, нежели рутит.

Получая в результате синтеза ту или иную кристаллическую модификацию или смесь модификаций, можно в довольно широких пределах варьировать многие свойства пигмента.

Некоторые соединения, близкие по химическому составу, могут образовывать одинаковые кристаллические структуры. Это явление называется *изоструктурностью*. Если соответствующие структурные единицы изоструктурных соединений способны к образованию близких по характеру связей и мало отличаются по объему, то эти соединения могут образовывать смешанные кристаллы. Такие химические соединения называют *изоморфными*.

Явления изоструктурности и изоморфизма широко используют при синтезе пигментов для управления процессами кристаллизации и повышения устойчивости метастабильных кристаллических модификаций (например, при синтезе лимонного свинцового крона для стабилизации ромбической модификации хромата свинца его соосаждают с изоморфным ему более устойчивым сульфатом свинца).

Многие свойства реальных кристаллических веществ, в отличие от идеальных кристаллов, в большой степени зависят от дефектов кристаллической структуры. Различают точечные, линейные, поверхностные и объемные дефекты. *Точечным дефектом* может являться вакансия, т. е. отсутствие атома или иона в узле кристаллической решетки, или атом или ион (принесенный или собственный), располагающийся между узлами. *Линейные дефекты*, или *дислокации*, – это нарушение периодичности расположения атомов или ионов вдоль какой-либо линии. Длина дислокации соизмерима с размерами кристалла, а ширина не превышает нескольких межатомных расстояний. *Поверхностные дефекты* – это нарушение периодичности кристаллической решетки, распространяющееся в двух направлениях. Толщина поверхностных дефектов не превышает нескольких межатомных расстояний. *Объемные дефекты* – это макродефекты, представляющие собой включения в кристалл частиц другой фазы, микрополости, поры. Дефекты возникают как в ходе процесса кристаллизации, так и в последующих процессах термической обработки и механического измельчения, вызывающего деформацию кристаллов.

Все виды дефектов кристаллической решетки оказывают значительное влияние на свойства пигментов. Точечные дефекты влияют на цвет кристаллов, показатель преломления, плотность, электрическую проводимость, магнитные свойства. Наличие в кристаллической решетке посторонних атомов, даже в очень малых количествах, может вызывать явление фототропии – обратимого изменения свойств кристалла под действием света. Так, диоксид титана анатазной модификации, содержащий незначительное количество примесей железа, хрома и никеля, под действием света приобретает коричневую окраску, исчезающую в темноте.

Поверхностные дефекты разделяют кристаллы на отдельные блоки различной формы и размеров, разориентированные друг относительно друга на некоторый угол, что придает кристаллам мозаичное строение. Выходящие на поверхность кристаллов поверхностные дефекты и дислокации вызывают ее *микронеоднородность*.

Нарушение упорядоченности расположения атомов или ионов на поверхности по местам выхода линейных или поверхностных дефектов можно рассматривать как микрообласти с аморфным состоянием, характеризующимся повышенным запасом поверхностной энергии.

От объемных дефектов зависит прочность кристаллов, что играет важную роль в процессах механического измельчения и диспергирования пигментов.

Точечные дефекты вызывает нестехиометричность соединения как в объеме кристалла, так и на его поверхности. В частности, такая нестехиометричность характерна для диоксида титана: из-за наличия вакансий содержание кислорода в кристаллической решетке может быть меньше стехиометрического на 0,1 моль. Нестехиометричность характерна для оксида цинка, в котором содержание кислорода может превышать стехиометрическое. Отклонение от стехиометрии, вызванное наличием в кристаллической решетке точечных дефектов, наблюдается и у других оксидных пигментов (оксидов железа, свинца и др.).

Присутствие в кристаллической решетке посторонних ионов оказывает влияние на поверхностные свойства пигментов. Если посторонний ион имеет одинаковый заряд с ионом кристаллической решетки и отличается от последнего ионным радиусом, наблюдается деформация решетки. Такие дефекты в приповерхностном слое вызывают появление участков с повышенной поверхностной энергией, что влияет на адсорбционные свойства поверхности.

Дисперсность пигментов

От дисперсности в значительной степени зависит укрывистость пигментов и пигментированных материалов, красящая способность цветных и разбеливающая способность белых пигментов. Цвет пигментов при неизменном химическом составе и кристаллической структуре в довольно широких пределах может изменяться при изменении дисперсности. Дисперсность оказывает значительное влияние на реологические свойства пигментированных лакокрасочных материалов, их агрегативную и кинетическую устойчивость.

Декоративные, защитные и физико-механические свойства сформированных лакокрасочных покрытий также во многом зависят от дисперсности входящих в их состав пигментов и наполнителей.

Пигменты и наполнители как в исходном – порошкообразном – состоянии, так и в составе пигментированного материала не одно-

родны по размерам, т. е. характеризуются определенной *полидисперсностью*. Поэтому дисперсный состав пигментов правильнее характеризовать не средним размером частиц, а функцией распределения частиц по размерам, выраженной в аналитической форме или в виде интегральных или дифференциальных кривых распределения. Дисперсный состав пигментов чаще всего характеризуется гауссовской функцией распределения.

Полидисперсность (характер распределения частиц по размерам) также влияет на ряд свойств пигментов, пигментированных материалов и лакокрасочных покрытий. В частности, полидисперсность влияет на чистоту цвета пигментов, агрегативную устойчивость пигментных суспензий, упаковку частиц пигментов в лакокрасочном покрытии. Тот или иной дисперсный состав пигментов зависит от способа их синтеза и значительно изменяется на заключительных стадиях – сушки, мокрого или сухого размола и микронизации (измельчения на струйных мельницах). Дисперсный состав пигментов и наполнителей может изменяться в процессе длительного хранения.

Порошкообразные пигменты представляют собой совокупность *агрегатов*, образованных из *первичных частиц*. При осаждении пигментов из растворов первичные частицы, образовавшиеся в результате химической реакции, коагулируют уже на стадии синтеза. В процессе синтеза происходит срастание первичных частиц с образованием прочных агрегатов. Образование прочных агрегатов наблюдается и в ходе синтезов, осуществляемых прокалочным методом.

Агрегаты и отдельные частицы в результате точечных контактов образуют непрочные коагуляционные структуры, называемые *агломератами*.

Форма первичных частиц может быть самой разнообразной – в виде параллелепипедов, сдвоенных пирамид, игл, пластинок, чешуек. Однако в результате механической обработки при размоле часто образуются скатанные агрегаты – «зерна» почти сферической формы.

Существуют разнообразные методы, позволяющие оценить дисперсный состав исходных пигментов и пигментов, входящих в состав пигментированного материала и сформированного покрытия:

- микроскопия в оптическом диапазоне (для частиц с размерами более 0,25 мкм);
- электронная микроскопия (для частиц с размерами от 1 нм до 1 мкм). Для получения статистически достоверных резуль-

татов при использовании этих методов требуется 400–600 измерений;

- контактная микрорадиографии (экспозиции фотопластинки, покрытой стеклом с нанесенным на него лакокрасочным материалом, под мягким рентгеновским излучением с последующим микрофотографированием полученного фотографического изображения);

- измерение интенсивности рассеянного под различными углами монохроматического пучка света;

- метод седиментации в гравитационном (для частиц с размерами не менее 0,5 мкм) или центробежном (для частиц не менее 0,1 мкм) поле.

В промышленности чаще всего используют ситовый анализ, основанный на сухом или мокром просеивании образца через набор сит с уменьшающимися отверстиями с последующим определением массы фракции, оставшейся на том или ином сите. Метод пригоден для оценки размеров частиц больше 40 мкм.

Дисперсность пигментов, достигаемую в процессе диспергирования пигментных суспензий, контролируют по прибору «Клин», называемому также гриндометром. Этим методом измеряются лишь размеры максимальных агрегатов, имеющих в пигментированном лакокрасочном материале.

Более прогрессивные методы контроля процесса диспергирования при получении пигментированных лакокрасочных материалов основаны на измерении оптических свойств, таких как цвет, красящая или разбеливающая способность.

Удельная поверхность пигментов

Удельной поверхностью называется суммарная поверхность единицы массы или единицы объема порошкообразного материала. Для непористых частиц удельную поверхность характеризует дисперсность. Для непористых монодисперсных порошков с частицами правильной формы удельная поверхность $S_{уд}$ равна:

$$S_{уд} = K / (a\rho),$$

где K – коэффициент, учитывающий форму частиц; для частиц шарообразной кубической формы $K = 6$, для частиц более сложной формы $K = 8–14$; a – линейный размер частиц; ρ – плотность пигмента.

Для полидисперсных порошков $S_{уд}$ равна:

$$S_{\text{уд}} = K \int_{a_{\min}}^{a_{\max}} (f / a) da,$$

где f – дифференциальная функция распределения частиц по размерам.

Удельная поверхность пигментов колеблется в интервале 1–100 м²/г. При измельчении твердого вещества, т. е. при уменьшении линейных размеров частиц a или при увеличении их дисперсности, возрастают число частиц, удельная поверхность, общая длина ребер и число углов. На ребрах и углах сосредоточено 75–87% некомпенсированной поверхностной энергии, что вызывает повышение склонности к агрегации и агломерации с ростом удельной поверхности.

Удельная поверхность может быть определена по низкотемпературной адсорбции газов с использованием для расчета математической модели полимолекулярной адсорбции, или по адсорбции из растворов жирных кислот, ароматических или алифатических спиртов и красителей.

Удельная поверхность может быть определена по скорости течения газа через слой порошка в пуазейлевском режиме (метод Товарова), однако при этом в случае пористых частиц не учитывается внутренняя поверхность (поверхность пор). По скорости течения газов в кнудсеновском режиме можно определять и полную удельную поверхность (метод Дерягина).

Цвет пигментов

Цвет пигментов определяется совокупностью явлений рассеяния и поглощения света их частицами. В случае селективного поглощения света частицами пигмента на каком-либо участке видимой области спектра электромагнитных колебаний рассеянный свет, попадающий в органы зрения человека, вызывает ощущения цвета. Видимая область спектра приходится на интервал частот электромагнитных колебаний от $4,0 \cdot 10^{14}$ до $7,9 \cdot 10^{14}$ с⁻¹ (длины волн 760–380 нм). Объект, равномерно рассеивающий либо полностью или частично поглощающий свет во всей видимой области спектра, является *бесцветным* (белым, черным или серым). Если вещество поглощает какую-то часть спектра, то оно будет окрашено в цвет, дополнительный к поглощенному. Дополнительными называют цвета, способные при сложении давать белый цвет. Ниже показана зависимость цвета вещества от цвета и длины волны поглощенного света (табл. 1).

Зависимость цвета вещества от длины волны поглощенного света

Цвет поглощенного света	Длина волны поглощенного света, нм	Цвет вещества
Фиолетовый	400–435	Желто-зеленый
Синий	435–490	Желтый
Голубовато-зеленый	490–510	Красный
Зеленый	510–560	Пурпурный
Желто-зеленый	560–580	Фиолетовый
Желтый	580–595	Синий
Оранжевый	595–610	Зеленовато-голубой
Красный	610–750	Сине-зеленый

Как известно, свет определенной длины волны (определенной частоты или, следовательно, определенной энергии) поглощается в том случае, если его энергия соответствует энергии перехода электрона в более высокое энергетическое состояние. Частота электромагнитных колебаний, которые могут вызвать переход электрона с более низкого энергетического уровня на более высокий, определяется вторым квантовым уравнением Бора, так называемым частотным уравнением:

$$E_1 - E_2 = h\nu,$$

где E_1 – энергия атома в исходном состоянии; E_2 – энергия атома в возбужденном состоянии; h – постоянная Планка; ν – частота.

В любом случае для того чтобы соединение было окрашенным, необходимо наличие электронов в атоме, которые могут быть подняты на более высокий уровень таким образом, чтобы частота ν из второго квантового уравнения Бора соответствовала области видимого света. Электронные переходы, удовлетворяющие этому условию, могут иметь различный характер.

ПЗ-Переход. Цвет многих кристаллических соединений обусловлен электронными переходами с молекулярных орбиталей, локализованных преимущественно на лигандах, на орбитали, локализованные на атоме металла. Такой переход носит название *перехода с переносом заряда* от лиганда на металл (ПЗ-переход). Этот переход наиболее энергетически возможен, если кристаллическая решетка состоит из сильно поляризующих катионов и сильно поляризующихся анионов. Для этого нужно, чтобы катионы имели небольшой ионный радиус и высокую валентность, а анионы – большой ионный радиус и низкую валентность. Увеличение поляризуемости

аниона и поляризующей способности катиона приводит к снижению энергии, необходимой для осуществления перехода, т. е. сдвигает максимум поглощения света в длинноволновую область (*батохромный эффект*). Так, например, происходит углубление окраски при переходе от PbO к PbO_2 , вызванное уменьшением ионного радиуса свинца от 1,26 до 0,76 и возрастанием степени окисления свинца. Такое же явление наблюдается при переходе от Fe(OH)_2 к Fe(OH)_3 (ионные радиусы железа 0,8 и 0,67 соответственно). ПЗ-переходом обусловлена окраска таких важнейших групп хроматических пигментов, как крона (пигменты, в состав которых входит ион CrO_4^{-2}) и железооксидные пигменты.

d-d-Переход. Поскольку энергия видимого света сравнительно невелика, то, следовательно, необходимым условием окрашенности соединения является наличие так называемых рыхлосвязанных электронов. Как правило, легче возбуждаются электроны в ионах с незавершенной электронной оболочкой. Так, почти все соединения элементов побочных подгрупп периодической системы являются окрашенными. Иными словами, окрашенными обычно являются соединения элементов с незавершенными *d*-орбиталями.

Каждый электронный слой с главным квантовым числом 3 имеет набор из пяти *d*-орбиталей, отличающихся пространственным расположением. Если катион *d*-элемента не находится в окружении заряженных групп, то все пять орбиталей энергетически эквивалентны. Таким образом, *d*-электрон может с одинаковой вероятностью находиться на любой из пяти орбиталей. Однако если катион находится под влиянием электростатического поля отрицательных зарядов, окружающих его и расположенных в вершинах октаэдра, тетраэдра или занимающих в пространстве другие фиксированные положения, *d*-орбитали энергетически не эквивалентны. Наиболее энергетически выгодными будут орбитали, максимально удаленные от отрицательных зарядов, т. е. будет иметь место так называемое расщепление *d*-орбиталей в электростатическом кристаллическом поле на уровни разной энергии. Переход электрона с одного уровня на другой вследствие расщепления *d*-орбиталей в электростатическом кристаллическом поле носит название *d-d-перехода*.

d-d-Переходом обусловлена зеленая окраска оксида хрома (III) и изумрудной зелени, где ион Cr^{3+} имеет строение внешнего электронного слоя $3s^2 3p^6 3d^3$ и его основное состояние расщепляется в поле лигандов на три уровня.

Переход электрона с катиона более низкой валентности на катион более высокой валентности. Пигменты, в состав которых входят металлы в разных валентных состояниях, всегда интенсивно окрашены. К таким пигментам относятся свинцовый сурик Pb_3O_4 , являющийся свинцовой солью ортосвинцовой кислоты, черный железооксидный пигмент Fe_3O_4 , кристаллическая решетка которого представляет собой кубическую плотную упаковку ионов кислорода, в пустотах которой распределены ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} . Окраска этих соединений обусловлена переходом электрона с иона более низкой валентности на ион более высокой валентности.

Электронные переходы, вызванные дефектами кристаллической структуры. Цвет кристаллического вещества может определяться наличием в нем точечных дефектов, которые служат причиной появления добавочных энергетических уровней; соответствующие им электронные переходы могут происходить под действием электромагнитного излучения видимой части спектра. Центром окраски может быть анионная вакансия, которая, действуя как положительный заряд, захватывает свободный электрон, поставляемый каким-либо примесным атомом; такой центр окраски называют F-центром. Центром окраски может являться совокупность катионной вакансии и дырки; такой центр называется V-центром. Могут быть и более сложные центры, состоящие из двух анионных вакансий и электрона или совокупности F-центра, катионной и анионной вакансий.

Наличием центров окраски определяется цвет ультрамарина, кристаллическая решетка которого представляет собой решетку алюмосиликата. Эта решетка состоит из общих для двух тетраэдров атомов кислорода и чередующихся атомов кремния и алюминия. Вследствие меньшей валентности алюминия алюмосиликатный каркас заряжен отрицательно, катионы натрия, уравнивающие отрицательный заряд каркаса, равномерно распределены внутри него. Кроме катионов внутри каркаса содержатся ионы или радикалы серы. Наличие серы в пустотах кристаллической решетки ультрамарина приводит к появлению широкой полосы поглощения в длинноволновой области видимой части спектра.

Электронные переходы, обуславливающие цвет органических соединений. В соответствии с теорией молекулярных орбиталей, образование σ - и π -связей в молекуле в общем случае приводит к реализации набора молекулярных орбиталей, характеризующихся различным распределением электронных плотностей

между ядрами атомов. Орбитали с максимальной электронной плотностью между атомами обладают меньшей энергией, нежели орбитали с минимальной электронной плотностью. Орбитали с меньшей энергией называют связывающими, орбитали с большей энергией – разрыхляющими. Если в молекуле имеются атомы со свободными электронными парами, не принимающими участия в образовании связей, то они находятся на несвязывающей орбитали (n). Энергетические уровни соответствующих орбиталей возрастают в следующем порядке:

$$\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^* .$$

Поглощение света молекулой вызывает переход электронов в ней на более высокий энергетический уровень. Вещество будет поглощать свет в видимой части спектра, если возможны переходы электрона под действием электромагнитного излучения соответствующей энергии. Переход $\sigma \rightarrow \sigma^*$, наиболее характерный для насыщенных углеводородов, совершается с поглощением энергии, соответствующей дальней УФ-области спектра. $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы, характерные для ненасыщенных органических соединений, требуют меньших энергий. Однако в случае изолированных двойных связей поглощение света происходит в УФ-области, и лишь при наличии сопряжения повышение энергии π -уровня может привести к такому снижению энергии этого перехода, что он будет происходить под действием света видимой части спектра. Удлинение системы сопряжения вызывает батохромный эффект.

В гетероорганических соединениях неподеленные электроны азота, кислорода, серы способны к $n \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \sigma^*$ переходам, требующим сравнительно малых энергий. По этой причине большинство гетероорганических соединений поглощают свет в видимой и ближней УФ-области.

Присоединение к системе сопряжения поляризующих заместителей, смещающих π -электроны в невозбужденном состоянии по цепи сопряжения, приводит к снижению энергии $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода и вызывает батохромный эффект. Введение в молекулу таких заместителей кроме смещения полосы поглощения в длинноволновую область вызывает также и повышение максимума абсорбции света (*гиперхромный эффект*).

На цвет органических соединений оказывают влияние и пространственные факторы. Так, искажение формы молекулы (углов между направлениями связей) повышает энергетический уровень

молекулы в основном состоянии, снижает энергию перехода в возбужденное состояние и вызывает тем самым батохромный эффект. Однако если возможен поворот одной части молекулы относительно другой и введение какого-либо заместителя нарушает плоскостную структуру молекулы красителя, это приводит к *гипохромному эффекту* из-за разобщения отдельных участков цепи сопряжения.

Итак, цвет вещества зависит от положения полосы поглощения в видимой части спектра. Однако на цвет пигмента в большой степени влияют форма и размер частиц, так как суммарное цветовое ощущение определяется не только спектром поглощения, но и характером рассеяния света частицами пигмента. Так, увеличение размера частиц свинцового оранжевого и красного свинцово-молибдатного кронов приводит к смещению максимума отражательной способности пигмента в длинноволновую область, т. е. к усилению красного оттенка. Рост кристаллов при синтезе желтого железоксидного пигмента ведет к сильному потемнению продукта. Варьируя размеры частиц красного железоксидного пигмента, можно получить целую гамму оттенков.

Большое влияние на цвет пигмента оказывает кристаллическая структура.

Измерение цвета

В основе современного учения о цвете лежит теория Гельмгольца – Геринга о трехцветных цветовых ощущениях. Принятая в настоящее время теория цветности базируется на трех законах сложения цветов, установленных Г. Г. Грассманом.

В соответствии с первым законом любой цвет можно рассматривать как совокупность трех линейно независимых цветов, т. е. таких трех цветов, из которых ни один не может быть получен сложением двух других.

Из второго закона следует, что вся цветовая гамма непрерывна, т. е. не может существовать цвет, не примыкающий к другим цветам. Путем непрерывных изменений излучения любой цвет может быть превращен в другой.

Третий закон сложения цветов гласит, что какой-то цвет, полученный путем сложения нескольких компонентов, зависит только от их цветов и не зависит от их спектральных составов. На основании этого закона один и тот же цвет может быть получен путем разных сочетаний других цветов. Общепринятым является в настоящее время рассматривать любой цвет как совокупность синего, зеленого и

красного, являющихся линейно независимыми. Однако, согласно третьему закону смешения цветов, существует бесчисленное множество других комбинаций из трех линейно независимых цветов.

Международной комиссией по освещению (МКО) в качестве трех первичных цветов приняты цвета монохроматических излучений с длинами волн 700, 546,1 и 435,5 нм, обозначаемые R , G , B .

Если эти три первичных цвета расположить в пространстве в виде трех векторов, исходящих из одной точки, обозначив соответствующие единичные векторы r , g , b , то любой цвет F можно выразить в виде векторной суммы:

$$F = Rr + Gg + Bb,$$

где R , G , B – модули цветов, пропорциональные количеству первичных цветов в полученном суммарном цвете; эти модули называют *координатами цвета*.

Координаты цвета однозначно характеризуют цвет, человек не ощущает разницы в цветах, имеющих одинаковые координаты. Однако равные координаты цвета не означают одинакового спектрального состава. Образцы, цвет которых характеризуется разными спектрами, но имеющие одинаковые координаты цвета, называются *метамерными*. Воспринимаемый человеком цвет окрашенного образца зависит от того, в свете какого источника он рассматривается. Метамерные образцы, кажущиеся одинаковыми по цвету в свете одного источника, различаются в свете другого.

Для выражения данных измерения цвета принята система XYZ . В этой системе за три первичных приняты цвета, реально не существующие, но линейно связанные с цветами R , G и B . Цвет в системе XYZ выражается векторной суммой:

$$F = Xx + Yy + Zz.$$

В отличие от системы RGB все реальные цвета в системе XYZ имеют положительные координаты. Яркости первичных цветов x и y приняты равными нулю, поэтому яркость цвета F может быть охарактеризована лишь одной координатой цвета Y .

Отношение координаты цвета к сумме всех трех координат называется *координатой цветности*. Координаты цветности, соответствующие координатам цвета, обозначаются x , y , z :

$$x = X / (X + Y + Z),$$

и аналогично для y и z .

Очевидно, что $x + y + z = 1$.

Также очевидно, что координаты цветности остаются неизменными при пропорциональном увеличении или уменьшении всех координат цвета. Таким образом, координаты цветности однозначно характеризуют только *цветность*, но не учитывают *яркости*. То, что сумма всех координат цветности равна единице, позволяет использовать для характеристики цветности только две координаты, что, в свою очередь, дает возможность графически изображать цветность в декартовых координатах.

Графическое изображение цветности в координатах x , y называется цветовым графиком (рис. 3). На цветовом графике нанесены точки, соответствующие спектрально чистым цветам. Они располагаются на незамкнутой кривой. Белому цвету соответствует точка C с координатами цветности $x = 0,3101$ и $y = 0,3163$. Концы кривой стягиваются отрезком, на котором располагаются пурпурные тона, отсутствующие в спектре. Длина волны пурпурного тона обозначается цифрой со штрихом и равна длине волны дополнительного цвета, т. е. цвета, расположенного в точке на пересечении прямой, проходящей через точку данного пурпурного цвета и точку C , с кривой спектрально чистых цветов. На отрезках, соединяющих точку белого цвета с точками на периферии диаграммы, расположены цвета одного цветового тона.

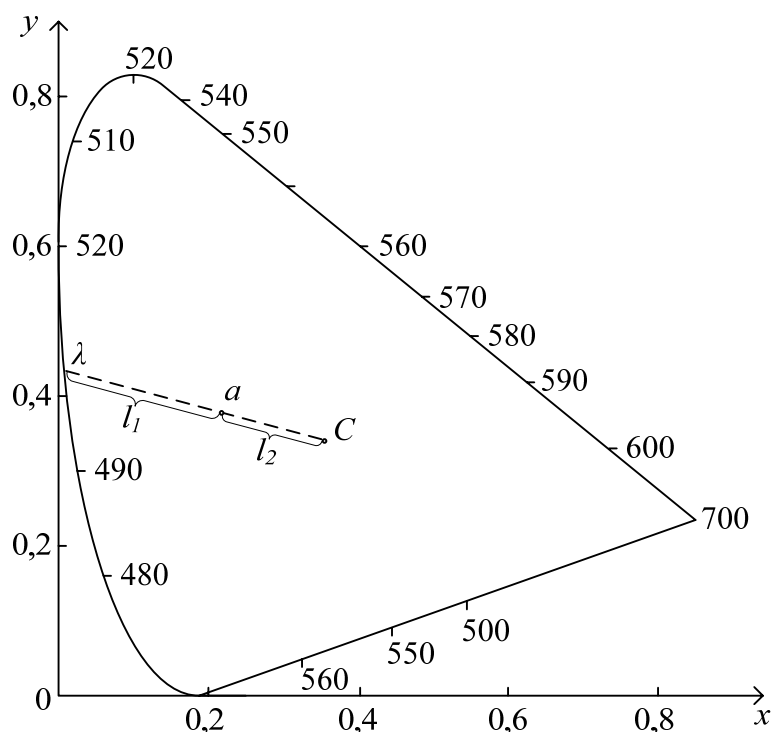


Рис. 3. Цветовой график

Цветовой тон (доминирующая длина волны) – эта длина волны, соответствующая максимуму на спектре отражения образца (или спектра пропускания прозрачного образца), или длина волны монохроматического излучения, которое должно быть добавлено к белому для того, чтобы получить данный цвет.

Чистота цвета (насыщенность цвета) определяется как отношение яркости монохроматической составляющей к сумме яркостей монохроматической и белой составляющих. *Яркость* – это величина, характеризующая количество света, отраженного от образца. Как уже отмечалось, за яркость в трехцветной системе принимают значение координаты цвета Y .

Если мы возьмем на цветовом графике какой-нибудь цвет и обозначим его точкой a , то его суммарная яркость будет равна Y_a , а яркость монохроматической составляющей, пропорциональная относительному удалению цвета от точки белого цвета, выразится соотношением

$$Y_{\lambda} l_2 / (l_1 + l_2).$$

Таким образом, цвет можно характеризовать тремя способами, используя в любом случае для его характеристики три величины:

- 1) координаты цвета X, Y, Z ;
- 2) координаты цветности x и y в совокупности с координатой Y ;
- 3) цветовой тон λ , чистоту цвета p и яркость Y .

Измерение белизны

Одним из основных показателей белых пигментов и наполнителей является их белизна. *Белизной* называют степень приближения цвета к идеально белому. Идеально белой называют поверхность, диффузно отражающую весь падающий на нее свет во всей видимой области спектра. Однако за эталон может быть принят и другой предпочтительный белый образец.

Существует довольно много различных спектрофотометрических и колориметрических методов оценки белизны. Чаще всего для оценки белизны белых пигментов используются значения цветовых различий между измеряемым образцом и принятым эталоном. Белизна W в этом случае вычисляется по следующей формуле:

$$W = 100 - \Delta E,$$

где ΔE – полное цветовое различие.

Аддитивное и субтрактивное смешение цветов

На основе векторного представления о цвете возникает возможность проведения как операций сложения двух или нескольких цветов, так и операций вычитания. Смешение цветов, сводящееся к их сложению, называется *аддитивным смешением*.

Цвет, полученный в результате аддитивного смешения двух цветов, обязательно лежит на прямой, которая соединяет точки, соответствующие исходным цветам на цветовом графике.

Вычитание цветов – столь же возможная операция, как и сложение. Смешение цветов, сводящееся к их вычитанию, носит название *субтрактивного смешения*. Однако если операция сложения цветов всегда реально выполняема, то вычитание возможно только в том случае, если имеет место взаимное перекрывание спектров пропускания или отражения.

Разберем эту операцию на примере субтрактивного смешения желтого и синего цветов. На рис. 4 изображены спектры пропускания синего (1) и желтого (2) светофильтров. Белый свет от источника, пройдя через синий светофильтр, будет иметь спектр, соответствующий спектру пропускания этого светофильтра. Правая часть спектра срежется, и через желтый светофильтр пройдет только свет, соответствующий заштрихованному участку. Этот свет имеет максимум на спектре, соответствующий длине волны 550 нм. Таким образом, в результате субтрактивного смешения синего и желтого цветов получится зеленый.

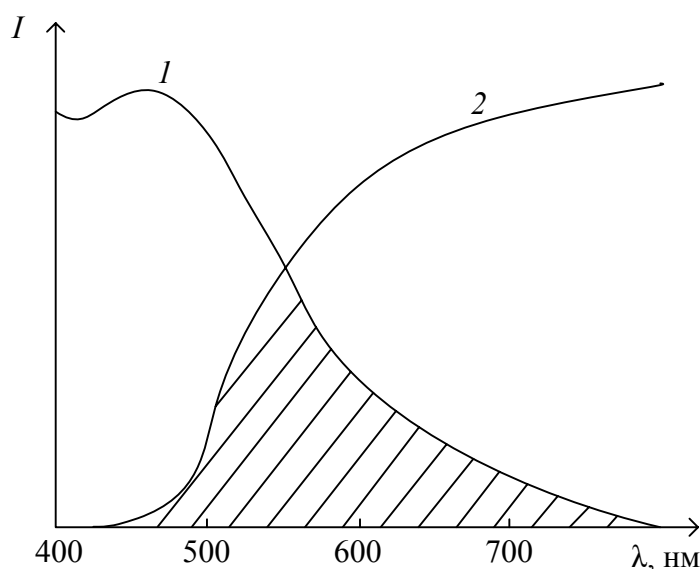


Рис. 4. Субтрактивное смешение синего (1) и желтого (2) цветов

Используя явление субтрактивного смешения, получают смешанные зеленые пигменты путем механического смешения или соосаждения желтых и синих пигментов. Это же явление лежит в основе многоцветной типографской печати.

Укрывистость пигментов

Одним из наиболее важных технических свойств пигментов является *укрывистость*, или *кроющая способность*. Под укрывистостью понимают способность пигмента или пигментированного материала делать невидимой поверхность, на которую наносится лакокрасочный материал.

Укрывистость выражается количеством (г) пигмента, которое необходимо нанести на поверхность в виде однопигментной пасты, чтобы сделать невидимым собственный цвет поверхности площадью 1 м^2 . Связана с укрывистостью величина кроющей способности ($\text{м}^2/\text{кг}$), показывающая площадь поверхности (м^2), которую можно укрыть, израсходовав 1 кг пигмента (или лакокрасочного материала).

Укрывистость, или кроющая способность, красочной пленки определяется отражением и поглощением света, которые, в свою очередь, являются следствием рассеяния и поглощения света частицами пигмента. В случае белых или слабоокрашенных пигментированных пленок на первый план выступает отражение света материалом покрытия. Укрывистость интенсивно окрашенных и черных покрытий определяется главным образом поглощением света. Поверхность считается укрытой, если толщина красочной пленки такова, что отношение коэффициента отражения покрытия над черной подложкой к коэффициенту отражения над белой подложкой равно 0,98.

Для светлых пигментов, укрывистость которых определяется главным образом отражением, желательным является как можно большее значение коэффициента рассеяния.

Хроматические пигменты, обладающие кроющей способностью, должны иметь высокий коэффициент рассеяния только в минимуме поглощения, так как рассеяние света в максимуме поглощения приводит к снижению чистоты цвета. Пигменты, не обладающие кроющей способностью, так называемые *лессирующие*, имеют низкие коэффициенты рассеяния в видимой области спектра и недостаточно высокие для обеспечения кроющей способности коэффициенты поглощения. Чтобы цветные красочные пленки с та-

кими пигментами были укывистыми, в них добавляют пигменты, обладающие высокими коэффициентами рассеяния, а роль лессирующих пигментов сводится только к селективному поглощению света и приданию, соответственно, определенной окраски пленке.

Рассеяние света частицами пигмента обусловлено разностью показателей преломления пигмента и среды, в которой он диспергирован. Если пигмент состоит из крупных частиц, значительно превышающих по размерам длины волн видимого света, рассеяние сводится к многократному зеркальному отражению светового потока поверхностями частиц.

При прохождении света через однородную среду все частицы подвергаются поляризации, зависящей от частоты электромагнитных колебаний. В результате поляризации образуются диполи с переменным электрическим моментом, которые тоже излучают свет. Согласно принципу Гюйгенса, свет, излучаемый диполями, распространяется в том же направлении, что и падающий поток, с интенсивностью падающего потока. Если в системе присутствуют частицы с большей или меньшей поляризуемостью, чем среда, а показатель преломления этих частиц отличается от показателя преломления среды, то диполи, получающиеся в результате поляризации, имеют другие значения дипольных моментов. Излучение этих диполей не равно излучению среды. Такое излучение представляет собой рассеянный свет.

Возможно получение кроющих покрытий без пигментов за счет формирования в красочной пленке пузырьков воздуха. В этом случае рассеяние света происходит благодаря превышению показателя преломления среды над показателем преломления воздушного пузырька.

Зависимость светорассеяния от размеров частиц выражается кривой с максимумом. Максимум светорассеяния наблюдается для частиц с размерами $0,25-0,33\lambda$. Зависимость рассеивающей способности пигментированного слоя от размеров частиц пигмента представлена на рис. 5.

Оптимальный с точки зрения укывистости размер частиц белых пигментов d (нм) определяется следующим соотношением:

$$D = \lambda / [2,16(n_1 - n_0)].$$

Из этого уравнения следует, что чем выше показатель преломления пигмента, тем выше степень дисперсности, необходимая для достижения максимальной укывистости.

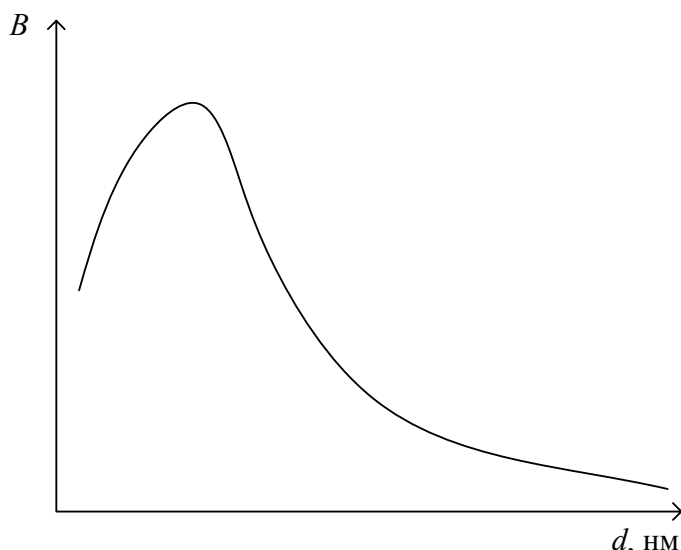


Рис. 5. Зависимость рассеивающей способности пигментированного слоя от размеров частиц пигмента

Определенное влияние на укрывистость оказывает и форма частиц пигмента. В частности, более высокой укрывистостью обладают пигменты, частицы которых имеют игольчатую или чешуйчатую форму. Частицы пигмента такой формы характеризуются более плотной упаковкой в покрытии. Чешуйчатые частицы способны к листованию, т. е. к расположению в пленке параллельно ее поверхности, за счет чего происходит полное перекрытие светового потока.

Укрывистость пигмента зависит от его объемного содержания в покрытии. Для каждого пигмента и конкретного типа пленкообразователя существует определенное объемное наполнение, при котором достигается максимальная укрывистость. С ростом наполнения расстояние между частицами уменьшается и увеличивается степень перекрытия светового потока. Однако при очень малых расстояниях между частицами сблизившиеся частицы оказывают воздействие на световой поток как одна крупная частица, т. е. имеет место снижение эффективной частичной концентрации пигмента в пленке. Расстояние между частицами, при которых несколько частиц оптически проявляют себя как одна, принимают равным половине длины волны света. Отсюда следует, что для достижения высокой укрывистости необходимо как можно более равномерное распределение пигмента в пленке.

Существует ряд методов экспериментального определения укрывистости. Визуальный метод основан на определении толщины

красочного слоя на стеклянной пластинке, при котором перестают просвечивать белые и черные квадраты, нанесенные на подложку, на которую накладывается пластинка. Толщина кроющего слоя может быть определена экстраполяцией зависимости коэффициента контрастности, определенного инструментально, от толщины слоя пигментированного материала, нанесенного на черно-белую подложку, к значению $R_q / R_6 = 0,98$.

Красящая и разбеливающая способность пигментов

Красящая способность для цветных и разбеливающая способность для белых пигментов – это способность пигмента при смешении с другими пигментами влиять на цвет полученной пигментной смеси. Это свойство чаще всего характеризуется относительной величиной, получаемой путем сравнения испытуемого пигмента с каким-либо эталонным пигментом. Она выражается в процентах и показывает относительное, по сравнению с эталоном, количество испытуемого пигмента, которое нужно смешать с другим, отличающимся по цвету, пигментом, чтобы получить окрашенный образец таких же цветовых характеристик, что и полученный при использовании эталонного пигмента.

В случае, когда лакокрасочный материал пигментирован смесью белого и хроматического пигментов, его окраска объясняется избирательным поглощением частицами хроматического пигмента света, рассеянного белым пигментом. Если хроматический пигмент имеет низкий показатель преломления во всей видимой области спектра, близкий к показателю преломления пленкообразующего вещества, то частицы такого пигмента будут играть роль светофильтров и в глаз наблюдателя будет попадать свет, цвет которого обусловлен избирательной абсорбцией света цветным пигментом. Свет, падающий, например, на пленку, пигментированную смесью белого пигмента и железной лазури, рассеивается частицами белого пигмента, однако желтые и красные части спектра будут поглощаться железной лазурью, и отраженный от покрытия свет будет иметь синий или голубой цвет.

Хроматический пигмент может иметь высокий показатель преломления и соответственно высокую рассеивающую способность в области минимума поглощения. При этом в максимуме отражения рассеивать свет будут частицы как белого, так и хроматического пигмента. В минимуме отражения рассеивать свет будут только частицы белого пигмента. В пленке, пигментированной

смесью желтого крона и белого пигмента, имеет место интенсивное рассеяние света в желтой и красной частях спектра. Рассеивать свет будут частицы как белого пигмента, так и крона. В коротковолновой части спектра рассеяние света происходит только на частицах белого пигмента. Однако эта часть спектра интенсивно поглощается частицами желтого крона, и пленка, таким образом, окрашивается в цвет, дополнительный к поглощенному.

Смачиваемость пигментов

Смачивание является первой стадией взаимодействия пигментов с растворами и расплавами пленкообразователей при производстве лакокрасочных материалов. Смачиваемость пигментов определяется как энергетическими параметрами систем, так и кинетическими, зависящими от размеров и формы пигментных частиц, плотности их упаковки, структуры пор, а также вязкости смачивающей жидкости.

Различие между поверхностными явлениями смачивания и адгезии заключается в том, что смачивание происходит при наличии сопряженных фаз – газовой, жидкой и твердой, а адгезия имеет место между двумя фазами – жидкой и твердой – после удаления газа, т. е. после смачивания.

Термодинамика смачивания. Адгезия жидкости к поверхности твердого тела W_a оценивается работой, которую необходимо затратить для отрыва жидкости от единицы твердой поверхности. Количественно смачиваемость характеризуют равновесным углом смачивания θ на границе раздела трех фаз. Твердое тело лиофильно, т. е. смачивается жидкостью, если $0^\circ < \theta < 90^\circ$, и лиофобно, т. е. не смачивается, если $90^\circ < \theta < 180^\circ$.

Значение краевого угла смачивания θ определяется соотношением удельных поверхностных энергий на границе раздела трех контактирующих фаз:

$$\cos\theta = (\sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{т-ж}}) / \sigma_{\text{ж-г}},$$

где σ – поверхностное натяжение на соответствующей границе раздела.

Работа адгезии равна:

$$W_a = \sigma_{\text{ж-г}} + \sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{т-ж}}.$$

Из этих двух уравнений получено выражение работы адгезии Дюпре – Юнга:

$$W_a = \sigma_{ж-г} (1 + \cos\theta).$$

При полном смачивании ($\theta = 0$) $W_a = 2\sigma_{ж-г}$, при отсутствии смачивания ($\theta = 180^\circ$) $W_a = 0$.

Смачивание и растекание жидкости по твердой поверхности может происходить только в том случае, когда работа адгезии больше межмолекулярного взаимодействия в самой жидкости, т. е. работы когезии. При растекании жидкости происходит замена поверхности раздела твердое тело – газ на жидкость – газ с образованием прослойки твердое тело – жидкость. Общая поверхностная энергия системы при этом уменьшается на величину $\Delta U = \sigma_{ж-г} - \sigma_{т-г}$, которая является движущей силой смачивания. В случае отрицательного значения ΔU происходит самопроизвольное и полное смачивание с выделением тепловой энергии. При положительном значении ΔU смачивание возможно только при подводе энергии извне, т. е. при нагревании или механическом трении.

Возможность смачивания определяется прежде всего химической природой жидкости и твердого тела, а также запасом поверхностной энергии. Жидкости с малым запасом поверхностной энергии – низким поверхностным натяжением – хорошо смачивают поверхности с высокой энергией. Для органических жидкостей способность смачивать поверхность ограничивается так называемым *критическим поверхностным натяжением* $\sigma_{кр}$, т. е. максимальным поверхностным натяжением, при котором еще возможно смачивание данного пигмента. По значению $\sigma_{кр}$ косвенно можно оценивать поверхностную энергию пигментов и ее изменения при модифицировании поверхности.

Кинетика смачивания. Процесс растекания жидкости происходит со значительными задержками и может останавливаться задолго до достижения равновесного краевого угла смачивания θ . Задержку продвижения границы жидкости на твердой поверхности называют *гистерезисом смачивания*. Различают три вида гистерезиса. *Кинетический гистерезис* обусловлен затратой времени на изменение ориентации молекул жидкости, мигрирующей по твердой поверхности. Особенно сильно он проявляется в высокоструктурированных пленкообразующих веществах. *Порядковый* или *статический гистерезис* обусловлен затратой энергии и времени на вытеснение находящихся всегда на твердой поверхности адсорбированных газов и паров жидкостей. *Дисперсионный гистерезис* обусловлен затратой времени на преодоление неровностей

поверхности. Он особенно сильно проявляется при смачивании порошков пигментов и возрастает с увеличением их дисперсности. Краевой угол θ при смачивании порошков может быть намного больше, чем при смачивании того же материала с гладкой поверхностью (в монолите).

Частицы пигментов всегда агрегированы, и чем они меньше, тем прочнее контакты и меньше капиллярные каналы между ними и тем труднее проникать в них смачивающей жидкости. Скорость пропитки порошков жидкостью $v_{\text{пр}}$ описывается уравнением Уошберна:

$$v_{\text{пр}} = \frac{l}{\tau} = \frac{r}{K^2} \cdot \frac{\sigma_{\text{ж-г}} \cos \Theta}{2\eta l} = \frac{r}{K^2} \cdot \frac{W}{2\eta l},$$

где l – длина пути, пройденного жидкостью в слое порошка за время τ ; r – средний радиус капилляров порового пространства между частицами; K – коэффициент, характеризующий упаковку частиц, их форму и извилистость каналов; $\sigma_{\text{ж-г}}$ – поверхностное натяжение смачивающего раствора; Θ – равновесный краевой угол смачивания; η – вязкость жидкости; W – энергия смачивания – движущая сила процесса пропитки порошка жидкостью.

Процесс смачивания порошка сопровождается выделением теплоты и десорбцией газов в количестве от 0,1 до 0,5 см³/г.

Избирательность и инверсия смачиваемости. Способность твердой поверхности смачиваться той или иной жидкостью (смачиваемость) определяется химической природой взаимодействующих фаз. Поверхность твердого тела всегда мозаична, имеет гидрофильные и гидрофобные (олеофильные) участки. Жидкость обязательно переходит на лучше смачиваемые ею участки поверхности. Поэтому даже при полном растекании жидкости не исключена возможность наличия под ее слоем несмоченных участков. Преобладание тех или иных участков характеризует общую смачиваемость поверхности. Количественно свойства поверхности П. А. Ребиндер предложил оценивать по значению отношения теплот смачивания водой и гексаном (или бензолом):

$$\beta = Q_1 / Q_2.$$

Если $\beta > 1$, поверхность гидрофильна, если нет – гидрофобна. Избирательность смачивания используют для перевода пигментов из водной среды в среду пленкообразователей, минуя процесс сушки (процесс «отбивки» воды (фляшинг-процесс)).

Маслоемкость и объем смачивания пигментов

Маслоемкость и объем смачивания – это не физические константы, а технические показатели, характеризующие плотность упаковки смоченных порошков для каждой конкретной системы пигмент – жидкость.

Маслоемкостью I рода (M^I) называют количество льняного масла (г), необходимое для получения из 100 г пигмента нерассыпающегося комочка пасты; *маслоемкостью II рода (M^{II})* – количество льняного масла (г), необходимое для получения из 100 г пигмента текучей пасты.

Маслоемкость I рода определяют, добавляя к навеске высушенного пигмента льняное масло при перемешивании без приложения больших усилий до образования одного комочка. Маслоемкость I рода можно рассчитать, полагая, что масло расходуется: 1) на образование адсорбционного слоя на поверхности частиц; 2) на заполнение пустот между отдельными частицами или их агрегатами, что зависит от плотности упаковки пигментных частиц и способности жидкости проникать между ними.

Для легко дезагрегируемых пигментов, таких как диоксид титана, цинковые и свинцовые белила, крона, маслоемкость I рода составляет 15–24 г/100 г. Для прочно агрегированных высокодисперсных пигментов, таких как технический углерод, железная лазурь, маслоемкость I рода составляет 50–200 г/100 г и более. Аналогично маслоемкости определяют *лакоемкость* или *водоёмкость*.

Плотность упаковки пигментных частиц можно охарактеризовать объемом пор, который определяется по *объему смачивания* 1 г пигмента. Объем смачивания $V_{\text{см}}$ равен числу миллилитров жидкости, всасываемой 1 г пигмента в приборе, где измеряется расход жидкости. Присутствие ПАВ в жидкости резко снижает объем смачивания. Так, присутствие алкидных олигомеров в толуоле снижает объем смачивания цинковых белил толуолом в 2,6 раза, так как происходит разрушение рыхлых агломератов, и иглообразные частицы ZnO укладываются более плотно параллельно друг другу. Объем смачивания позволяет оценивать смачиваемость данного пигмента разными жидкостями с добавками ПАВ. Для легко дезагрегируемых пигментов $V_{\text{см}} = 2\text{--}3$ мл/г.

Объем смачивания высокодисперсных органических пигментов используют для определения так называемой *текстуры пигментов T*:

$$T = 100V_{\text{см}} / S_{\text{уд.}}$$

Этот показатель характеризует прочность агрегатов, т. е. их способность под влиянием смачивания к дезагрегации. Значение T для органических пигментов изменяется от 2 до 14. Чем больше T , тем легче диспергируется пигмент; такие пигменты называют «мягкими» в отличие от «жестких» трудно диспергируемых с низким значением T .

Текстуру пигментов, хотя и недостаточно точно, можно определить по маслосемкости:

$$T = S_{\text{вд}} / 6,8M^l.$$

Диспергируемость пигментов

Способность пигмента подвергаться диспергированию в тех или иных средах можно оценивать по дисперсности, достигаемой в результате обработки пасты в каком-либо диспергаторе в течение установленного времени. Обычно для этой цели используют бисерные диспергаторы, наиболее распространенные в технологии пигментированных материалов. Дисперсность определяется по прибору «Клин».

Диспергируемость пигментов можно оценивать также по изменению красящей способности в процессе диспергирования. Для оценки изменения красящей способности хроматических или черных пигментов пробы пигментной пасты, отобранные через определенные промежутки времени, смешивают с постоянным количеством пасты белого пигмента. Для оценки изменения разбеливающей способности белых пигментов исследуемые пробы смешивают соответственно со стандартной пастой какого-либо хроматического пигмента.

Изменение красящей способности, выражаемое изменением значения функции Гуревича – Кубелки – Мунка F , описывается следующим уравнением:

$$F = kt - kFt / F_{\infty},$$

где k – константа скорости диспергирования; t – продолжительность диспергирования; F_{∞} – максимально достижимое значение функции Гуревича – Кубелки – Мунка, соответствующее бесконечно большой продолжительности диспергирования.

Эта зависимость может быть представлена в виде уравнения прямой:

$$t / F = t / F_{\infty} + 1 / k.$$

Из последнего уравнения по экспериментальным данным легко определяется значение F_{∞} как обратная величина углового коэффициента и k как обратная величина отрезка, отсекаемого на оси ординат. Отношение F_{∞} / k численно равно продолжительности диспергирования, необходимой для достижения половины предельного значения красящей способности. Это время, называемое *сопротивлением диспергирования*, является количественным критерием диспергируемости пигмента в тех или иных условиях. Естественно, поскольку диспергируемость пигментов в среде пленкообразователя зависит не только от свойств пигмента, но и от условий диспергирования, последние должны быть стандартными.

Абразивность пигментов

Абразивность, или *истирающая способность*, является одной из отрицательных характеристик пигментов. При измельчении пигментов, размоле и микронизации, репетице (диспергировании), непрерывном транспортировании в шнеках и трубопроводах происходит значительный износ рабочих поверхностей оборудования. Продукты истирания загрязняют пигменты и лакокрасочные материалы «намолом» или «натиром», часто изменяющим цвет лакокрасочных материалов, электрические, защитные и другие свойства покрытий. При диспергировании абразивных пигментов затрачивается большое количество энергии и многократно возрастает расход размалывающих рабочих тел (шаров в шаровых мельницах, поверхности валков краскотерочных машин и, особенно, стеклянного бисера в бисерных машинах), а также корпусов мельниц и сопел распылителей при окраске распылением.

Абразивность пигментов зависит от минералогической твердости вещества, а также от формы и размеров частиц. Твердость минералов определяется сопротивлением их поверхности царапанию и оценивается по 10-балльной шкале Мооса:

- тальк – 1;
- гипс – 2;
- кальцит – 3;
- корунд – 9;
- алмаз – 10.

Наибольшей абразивностью обладают кристаллы, обломки и сrostки кристаллов изометрической формы.

Природный диоксид кремния – кварцевый песок – имеет твердость 7 и примесь его в природных железоксидных пигментах

(охре и других) придает им высокую абразивность. В то же время высокодисперсные виды диоксида кремния: как природные (диатомит), так и синтетические (белая сажа, аэросил) – мягкие и неабразивные порошки. Твердость рутильной модификации диоксида титана – 6,0–6,5, анатазной – 5,5–6,0 вследствие различной плотности упаковки ионов в кристаллических решетках.

При выборе пигментов и способов их изготовления стремятся избавиться от абразивных примесей и избежать спекания кристаллов при высокотемпературной обработке. При прокаливании пигментов стараются снижать температуру.

Абразивность пигментов количественно оценивают по уменьшению массы пластинки (диска) из талька, истираемой за 1 мин навеской пигмента 1 г в стандартных условиях. В зависимости от формы и размера частиц и условий их термической и механической обработки истирающая способность (мг/мин) разных образцов пигментов колеблется в широких пределах:

диоксид титана – 3–18;

желтые железоксидные пигменты – 5–30;

железный сурик – 10–80;

оксид хрома – 13–15;

крон свинцовый – 3–5.

Светостойкость и фотохимическая активность пигментов

Под *светостойкостью* понимают способность пигмента сохранять цвет под действием света. Большая часть неорганических пигментов и высококачественных органических пигментов светостойки. Однако у некоторых неорганических пигментов под действием света происходят те или иные изменения в структуре или составе, вызывающие, в свою очередь, изменение чистоты цвета или цветового тона пигментов. Изменения цвета могут быть необратимыми или обратимыми (фототропия). Чаще всего изменение цвета связано с протеканием фотохимических окислительно-восстановительных процессов в самом пигменте или в системе пигмент – пленкообразователь. Под действием света значительно меняется цвет свинцовых кронов, железной лазури, особенно в присутствии пигментов, обладающих основным характером.

В любом случае фотохимические процессы в пигменте или в системе пигмент – пленкообразователь вызываются главным образом светом, спектр которого соответствует малой отражательной

способности пигмента. Чаще всего эта область приходится на коротковолновую, в основном УФ-часть спектра.

Качественно светостойкость оценивают либо по изменению светлоты, либо по полному изменению цвета при облучении в стандартных условиях.

Некоторые пигменты под действием света способны ускорять процесс деструкции пленкообразователя за счет сенсibilизации окислительно-восстановительных процессов. Такое свойство пигментов называется *фотохимической активностью* (ФХА).

Фотохимическая активность – способность пигментов фотохимически сенсibilизировать окислительно-деструкционные процессы, вызывающие разрушение пленкообразователей вблизи поверхности пигментных частиц. Фотохимическая активность пигментов зависит от их химической природы, размера и формы частиц, параметров кристаллической решетки и ее дефектности. Влияние дисперсности обусловлено изменением площади поверхности, на которой протекают фотохимические реакции в пигментированном покрытии.

Для каждого фотохимически активного пигмента существует оптимальная форма частиц, при которой пигмент обладает минимальной ФХА благодаря минимальному запасу поверхностной энергии. Например, для оксида цинка оптимальной формой частиц является игольчатая.

Влияние параметров кристаллической решетки, примесей, дефектов обусловлено изменением энергии электронных переходов. Пигменты, имеющие плотные кристаллические решетки, минимальное количество дефектов и примесей, имеют минимальную ФХА.

Некоторое подобие ФХА проявляют пигменты, содержащие металлы переменной валентности (сиккативирующие пигменты), оказывающие каталитическое влияние на окислительные процессы в масляных и других неперелых олигомерных и полимерных пленкообразователях (свинцовый сурик, черный железооксидный пигмент и др.).

Используются следующие методы определения фотохимической активности.

Метод фотохимического обесцвечивания красителя в водной суспензии пигмента заключается в осаждении красителя на поверхности частиц пигмента, облучении суспензии стандартным источником света и фотоколориметрическом определении концентрации красителя. В качестве красителя используют вещества,

теряющие окраску в результате фотохимического восстановления (метиленовый голубой, прямой голубой и др.). Чем быстрее уменьшается концентрация красителя, тем более фотохимически активен пигмент.

Метод фотохимического окисления пленкообразователя в присутствии пигмента в среде окислителя заключается в измерении парциального давления кислорода в измерительном герметично закрытом сосуде, содержащем смесь пленкообразователя с испытуемым пигментом. По мере окисления пленкообразователя кислород расходуется, его парциальное давление уменьшается, что регистрируется манометром.

Метод определения степени меления: пигментированное покрытие подвергают ускоренному светостарению, а затем оценивают его блеск или подсчитывают число оголившихся частиц, прижимая к мелящему покрытию черную (копировальную) бумагу на специальном приспособлении.

Явления в пигментированной пленке, связанные с фотохимической активностью пигментов, будут рассмотрены далее.

Коррозионная и атмосферостойкость пигментов

Лакокрасочные покрытия обычно многослойны, что связано с различными требованиями, предъявляемыми к нижнему и верхнему слоям. Так, к нижнему слою основные требования – повышенная адгезия и коррозионная стойкость, а к верхнему – атмосферостойкость и декоративные свойства.

Различают 5 основных видов грунта.

1. Грунты с пигментами основного характера – в их состав входят свинцовые белила, цинковые белила, свинцовый сурик. Способны дезактивировать свободные кислоты, например, масел.

2. Грунты с изолирующими пигментами – обычно с оксидом железа.

3. Пассивирующие грунты – в их состав входят крона (хроматы цинка и свинца). Защитное действие за счет пассивации поверхности металла CrO^{-2} .

4. Фосфатирующие грунты – в результате взаимодействия солей фосфорной кислоты с поверхностью металла на нем образуется достаточно инертная минеральная пленка.

5. Протекторные грунты – содержат около 90% цинковой пыли. Являясь по отношению к железу анодом, цинк в процессе коррозии сам разрушается, защищая металл.

3. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПИГМЕНТОВ

.....

В химической технологии пигментов можно выделить в основном три метода получения конечного продукта.

1. *Осаждение из водной среды.* Метод основан на использовании различных реакций взаимодействия (замещение, гидролиз, окислительно-восстановительные реакции и др.) двух или нескольких легко- или труднорастворимых в воде реакционноспособных соединений, дающих в результате нерастворимый в воде продукт. Этим методом синтезируют свинцовые и цинковые кро-на, желтые железооксидные пигменты, железную лазурь и др.

2. *Прокалочные методы.* Эти методы основаны на реакциях термического разложения, окисления или восстановления, протекающих в твердой фазе или на границе раздела фаз, а также на процессах полиморфного превращения. Прокалочные методы используются для синтеза оксидов железа, хрома, различных титанатов.

3. *Конденсация из газовой фазы.* Это окислительно-восстановительные реакции или реакции гидролиза, протекающие в газовой фазе. В технологии пигментов этот метод применяется лишь для синтеза цинковых белил, диоксида титана и диоксида кремния через соответствующие хлориды, а также технического углерода.

Конечно, строго разграничить эти методы можно не всегда. Наиболее распространенный в технологии пигментов метод синтеза, основанный на осаждении пигментов из водной среды, может осуществляться периодическим или непрерывным способом. Периодический способ характеризуется непрерывным изменением физико-химических условий синтеза, наличием местных пересыщений при введении тех или иных компонентов, непостоянством состава реакционной среды. Поэтому при таком методе осаждения трудно обеспечить получение осадка со строго заданными свойствами. Основными способами управления таким процессом при прочих равных условиях является точно установленный порядок введения исходных компонентов в реакционную систему, строго определенный режим перемешивания и, в ряде случаев, осаждение в присутствии предварительно синтезированных зародышей.

Постоянство всех физико-химических условий при осаждении может быть соблюдено только при использовании непрерывного способа синтеза. Такой способ дает возможность автоматического

регулирования параметров процесса и управления ими в зависимости от свойств получаемого продукта.

Производство пигментов отличается от производства большинства неорганических и органических продуктов тем, что при их синтезе нельзя ограничиваться одним только требованием получения соединения определенного химического состава. Пигмент должен обладать также необходимыми размерами кристаллов заданной кристаллической модификации, так как кристаллическая модификация, форма и размер кристаллов определяют большую часть физико-химических и технических свойств пигмента.

Управление процессом кристаллизации

Чтобы получить монодисперсную систему, исключив возможность роста одних кристаллов за счет растворения других, необходимо иметь большое число центров кристаллизации приблизительно равных размеров с примерно одинаковой растворимостью. При малом числе центров кристаллизации происходит их быстрое укрупнение, и система становится полидисперсной. Только при наличии в кристаллизующейся системе большого числа зародышей или при больших скоростях их образования (намного быстрее скорости роста) удастся синтезировать дисперсную систему из очень мелких частиц практически одинаковых размеров. На этом принципе основано регулирование дисперсности продуктов синтеза при получении желтого железооксидного пигмента, для чего предварительно нарабатывается зародышевая суспензия гетита, и диоксида титана, когда гидролиз титанилсульфата проводится с введением в систему зародышевого золя ортотитановой кислоты. В качестве зародышей могут быть использованы частицы, по химическому составу отличные от готового продукта. Так, при синтезе свинцовых кронов для повышения их красящей способности рекомендуется вводить в хромовую смесь сульфат алюминия с последующим осаждением алюминия в виде гидроксида.

В случае полиморфизма большей вероятностью образования обладают те кристаллические модификации, для которых меньше значение $\sigma_{т.ж.}$. Поскольку поверхностное натяжение на границе раздела раствора с аморфной частицей меньше поверхностного натяжения на границе с кристаллом, в ряде случаев первоначально выпадает аморфный осадок, переход которого в кристаллическое состояние может быть очень замедленным. Для того чтобы

предотвратить образование аморфных осадков, также вводят специально синтезированные зародыши.

Для направленного роста кристаллов применяют зародыши, изоструктурные с конечным продуктом кристаллизации, или, в случае необходимости синтеза метастабильной модификации, проводят соосаждение с изоморфным веществом, кристаллизующимся в форме, устойчивой при данных условиях. Такой прием используется, например, при синтезе лимонного свинцового крона. В процессе осаждения устойчивость той или иной модификации определяется главным образом температурой и pH среды. Так, у хроматов свинца при $\text{pH} > 4,5$ больше вероятность образования при синтезе ромбической модификации, при $\text{pH} < 4,5$ – моноклинной.

Для получения высокотемпературных кристаллических модификаций часто применяют процесс прокаливания. Так осуществляется, например, перевод анатаза в рутил в случае диоксида титана. Преимущественное получение той или иной модификации при прокаливании гидратированного диоксида титана, а также температура полиморфного превращения зависят от наличия некоторых добавок. Так, при прокаливании анатазная модификация сохраняется при добавлении к гидратированному диоксиду титана 0,5–0,6% фосфорной кислоты; при добавлении до 1% соединений цинка, магния, висмута, алюминия, сурьмы, ванадия значительно снижается температура перехода анатазной модификации в рутильную. Переходу анатазной модификации в рутильную способствует введение специально синтезированных зародышей рутила.

Переосаждение растворов для осуществления полиморфного превращения применяется при синтезе некоторых органических пигментов (полициклических, фталоцианиновых).

Для регулирования формы и размеров кристаллов можно использовать добавки ПАВ. Механизм их действия при кристаллизации из растворов сводится к уменьшению скорости роста кристаллов за счет формирования тонких адсорбционных слоев на их гранях и, следовательно, к образованию большего числа центров кристаллизации. Однако в ряде случаев применение ПАВ при синтезе пигментов вместо уменьшения размеров частиц может вызвать их рост, так как падение растворимости из-за формирования адсорбционных слоев настолько снижает степень пересыщения раствора относительно твердой фазы, что большинство возникших зародышей как бы выбывают из строя. Поэтому для уменьшения размеров кристаллов при синтезе пигментов следует использовать ПАВ,

физически адсорбирующиеся на поверхности пигментов. Химическая адсорбция ПАВ приводит к увеличению размеров кристаллов. Физически адсорбирующиеся ПАВ максимальное влияние на дисперсность оказывают при концентрациях, равных или несколько больших критической концентрации мицеллообразования.

Необходимо учитывать, что все меры, принятые при управлении процессом синтеза, могут быть сведены на нет на последующих стадиях промывки, фильтрования и сушки. Длительное пребывание частиц в маточном растворе на этих стадиях приводит к росту крупных частиц за счет убыли мелких, а также к значительному снижению дисперсности при сушке вследствие фазового срастания частиц. И нередко дисперсный состав пигмента определяется не условиями синтеза, а методами сушки и последующего сухого размола.

Измельчение и микронизация пигментов

Во многих случаях на завершающих стадиях получения пигментов осуществляют их измельчение и микронизацию. Различают:

- 1) грубое измельчение с получением частиц размером 100–1000 мкм;
- 2) среднее измельчение – до 100 мкм;
- 3) тонкое измельчение – до 10 мкм;
- 4) сверхтонкое измельчение – микронизацию – с получением частиц размером менее 1 мкм.

Измельчение осуществляют поэтапно, последовательным дроблением и размолем в мельницах различных типов. Измельчение – дорогой и высокоэнергоемкий процесс.

При механическом диспергировании протекают два противоположных процесса: разрушение частиц внешней силой, чаще прилагаемой к совокупности частиц, и агрегация частиц, как самопроизвольная, так и вызываемая внешними сжимающими усилиями. Оба процесса зависят от природы окружающей частицы пигмента среды и условий ее взаимодействия с частицами. Разрушение твердого тела происходит по наиболее слабым местам: плоскостям спайности и блокам кристаллов, макро- и микротрещинам и другим дефектам кристаллической решетки. На разрыв ковалентных и ионных связей в различных материалах требуется затратить от 10 до 1000 кДж/моль и более. Прочность реальных кристаллов по местам краевых дислокаций обычно в 10^2 – 10^4 раз ниже. Количество дефектов с уменьшением размеров частиц

становится все меньше, и малые частицы как бы упрочняются, затрата энергии возрастает, процесс измельчения замедляется, а затем совсем прекращается. Для облегчения измельчения материалов предварительно увеличивают в них содержание линейных дефектов, подвергая материалы тепловым ударам (гашение раскаленных продуктов в холодной воде, обработка высокотемпературной плазмой) или вводя примеси ионов, нарушающих порядок кристаллической решетки.

Накопление мелких частиц затрудняет передачу прилагаемых сдвиговых механических напряжений вследствие диссипации – рассеяния энергии на передвижение и нагрев частиц в подвижных порошковых системах. Для повышения эффективности процесса измельчения необходимо непрерывно удалять из рабочей зоны мельниц фракции частиц, не требующие дальнейшего измельчения. Для этого в замкнутый цикл с мельницами включают аэро- или гидросепараторы. Измельчение малодефектных частиц целесообразно проводить в других, последовательно работающих измельчителях с более высокоэнергонапряженными параметрами, например в вибрационных и струйных мельницах.

В результате механических процессов измельчения происходит разупорядоченность поверхностных слоев и разрыв химических связей с образованием свободных радикалов, электрически заряженных центров и аморфизированных слоев толщиной до 2 нм. Стремление снизить возросший запас поверхностной энергии вызывает коагуляцию частиц с образованием плотных агрегатов, цепочечных и сетчатых структур, изменяющих физические свойства порошков. При достижении размера частиц 10–1 мкм дальнейшее сухое измельчение становится практически невозможным и продолжать его можно лишь в присутствии ПАВ.

Для облегчения тонкого измельчения применяют мокрый размол. Жидкости, хорошо смачивающие измельчаемый материал, особенно растворы поверхностно-активных диспергаторов, в присутствии электролитов проникая в микротрещины, оказывают на частицы расклинивающее действие (эффект Ребиндера), что ускоряет процесс измельчения на 30–60% и препятствует агрегации. Мокрое измельчение позволяет получать частицы размером 0,2–1,0 мкм. Однако после мокрого измельчения, как правило, необходимо удалять жидкость. Для этого полученную суспензию пигмента коагулируют, вводя осадители (сульфат алюминия, жидкое стекло) или флокулянты – очень малые количества (0,001–0,500%)

полиэлектролитов (полиакриламида, гидролизованного полиакрилонитрила, карбоксиметилцеллюлозы и др.). Выпавший в осадок пигмент отфильтровывают, дополнительно промывают и сушат. Процесс сушки требует затраты большого количества тепловой энергии и сопровождается фазовым срастанием частиц, что вызывает необходимость дополнительного механического измельчения. Сушка пигментов, модифицированных ПАВ, во взвешенном состоянии в распылительных сушилках значительно снижает повторную агрегацию.

Коэффициент полезного действия измельчителей очень низок; для шаровых и других мельниц он составляет лишь доли процента, а удельные затраты энергии достигают 50–150 кВт · ч/т при тонком и более 500 кВт · ч/т при сверхтонком измельчении. Измельчение сопровождается загрязнением пигментов – «намолом», образующимся в результате истирания рабочих частей мельниц. Все это заставляет изыскивать способы, исключаящие измельчение из технологических процессов производства пигментов.

4. БЕЛЫЕ ПИГМЕНТЫ

По масштабам производства и применения в лакокрасочных материалах белые пигменты занимают первое место, они составляют 70–80% всей массы выпускаемых пигментов. Белые пигменты необходимы не только для изготовления пигментированных лакокрасочных материалов белого цвета, но и всех цветных красок светлых тонов. Белые пигменты и наполнители входят в состав пигментных смесей в количестве 80–95 мас. % и по мере возрастания красящей способности цветных пигментов содержание базисного белого пигмента в колерных красках возрастает. Белые пигменты широко применяются также в производстве пластмасс, химических волокон, резины, бумаги, полиграфических красок, строительных материалов, керамики, неорганических глазурей и эмалей, косметических и других изделий.

Из большого числа неорганических веществ белого цвета в качестве пигментов нашли практическое применение лишь немногие технические продукты, отвечающие определенному комплексу требований. Это диоксид титана (анатазной и рутильной формы), цинковые белила, литопон (смесь сульфида цинка и сульфата бария) и свинцовые белила. Несмотря на более высокую стоимость диоксида титана, в расчете на конечный продукт – готовое лакокрасочное покрытие, этот пигмент оказывается экономичнее других. Рутильная форма пигментного диоксида титана обеспечивает длительный срок службы покрытий в атмосферных условиях, в то время как анатазная форма диоксида титана, цинковые белила и литопон долговечны только в покрытиях, применяемых внутри помещений. Свинцовые белила дают особо стойкие покрытия, даже при эксплуатации их в морской воде, но они ядовиты.

Другие белые пигменты имеют целевое назначение и применяются весьма ограниченно: типографские белила (гидроксид алюминия), алюминат цинка, фосфат цинка, сульфопон, титанаты цинка, магния, бария и кальция, циркониевые, сурьмяные, висмутовые и другие белила.

4.1. Диоксид титана

Диоксид титана TiO_2 полиморфен, он кристаллизуется в двух сингониях: брукит – в ромбической, рутил и анатаз – в тетраго-

нальной, но последние различаются строением кристаллической решетки. В обоих случаях каждый атом титана находится в центре октаэдра и окружен 6 атомами кислорода. Пространственное же расположение октаэдров разное: в анатазе на каждый октаэдр приходится 4 общих ребра, в рутиле только 2. Элементарная ячейка анатаза состоит из четырех молекул, а рутила – только из двух.

Благодаря более плотной упаковке ионов в кристаллах рутил превосходит анатаз по стабильности, плотности, твердости, показателю преломления, диэлектрической постоянной и обладает пониженной фотохимической активностью. При температуре 915–950°C анатаз переходит в рутил, но полученный при этом рутил отличается высокой абразивностью и низкой дисперсностью. В 1949 г. была найдена возможность управления кристаллизацией введением рутилизирующих добавок и зародышей. Ионы Zn^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} являются стабилизаторами рутильной формы, ионы SO_4^{2-} , PO_4^{3-} – анатазной. В присутствии даже малых количеств соединений фосфора переход анатаза в рутил становится невозможным. Рутилизирующие зародыши получают, обрабатывая гидратированный диоксид титана после пятой стадии промывки раствором едкого натра. При этом образуется тетратитанат натрия $Na_2Ti_4O_3$, который обрабатывают соляной кислотой, и пептизируют продукт гидролиза, предварительно освобожденный от ионов SO_4^{2-} . Такие зародыши вводятся перед прокаливанием.

Рутил, прокаленный при температуре около 1000°C и содержащий примеси Fe, Cr, Ni, Mn, проявляет свойство фототропии. При освещении он становится коричневым, в темноте вновь светлеет. Это объясняется окислением примесных металлов в высшие оксиды вследствие выделения кислорода при освещении TiO_2 с деформированной решеткой.

В чистом виде диоксид титана, особенно в анатазной форме, обладает высокой фотохимической активностью, что вызывает разрушение лакокрасочной пленки («меление») и выцветание органических пигментов. Модифицирование поверхности частиц диоксида титана гидроксидами Al, Si, Zn резко уменьшает фотохимическую активность.

Диоксид титана химически инертен, нерастворим в слабых кислотах и щелочах и органических растворителях. Не ядовит, ПДК в воздухе рабочих зон 10 мг/м³. Может применяться со всеми видами пленкообразователей и растворителей. Пригоден для вододисперсионных, воднодисперсионных и порошковых красок. Пигментный

диоксид титана также широко используется для окрашивания изделий из резины, пластмасс, линолеума, бумаги и химических волокон. Кроме пигментного диоксида титана, содержащего 82–95 мас. % TiO_2 , вырабатывается диоксид титана для твердых сплавов, стекол, керамики с более высоким содержанием TiO_2 .

Сырье для получения диоксида титана

Для переработки в пигментный диоксид титана используются минералы: *природный рутил*, содержащий 92–95 мас. % TiO_2 и примесь Fe_2O_3 , придающую ему красный цвет (рутил красный); *ильменит* $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ или *арканзит* $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$; *титаномagnetиты*, состоящие из зерен ильменита и магнетита и содержащие 8–12 мас. % TiO_2 .

В чистом виде титансодержащие минералы встречаются редко. Для освобождения от примесей других минералов и пустой породы измельченные руды подвергают магнитному и другим видам обогащения и получают концентраты примерного состава, мас. %:

TiO_2	40–52	CaO	0,6–2,0
FeO	25–36	MgO	0,6–3,0
Fe_2O_3	10–22	MnO	0,3–0,8
SiO_2	1–3	V_2O_5	<0,3
Al_2O_3	0,5–3,0	Cr_2O_3	<0,1

Технология производства пигментного диоксида титана

Переработка титановых концентратов и шлаков в пигментный диоксид титана имеет целью не только освобождение от примесей, но и придание TiO_2 требуемой кристаллической формы, дисперсности, адсорбционных свойств и подавление фотохимической активности. Для получения диоксида титана применяют два способа: сернокислотный – для концентратов, содержащих около 40% TiO_2 , и хлоридный, экономически выгодный только для переработки концентратов, содержащих не менее 75% TiO_2 (так как получаемые отходы FeCl_3 практически не находят применения).

Сернокислотный способ. Это тонкий и сложный процесс, состоящий из трех основных стадий и ряда вспомогательных операций (рис. 6).

1. Первой стадией является *разложение* тонкоизмельченного *титансодержащего концентрата* 85–92%-ной серной кислотой при 180–220°C и непрерывном перемешивании реакционной массы сжатым воздухом с получением раствора титанилсульфата TiOSO_4 .

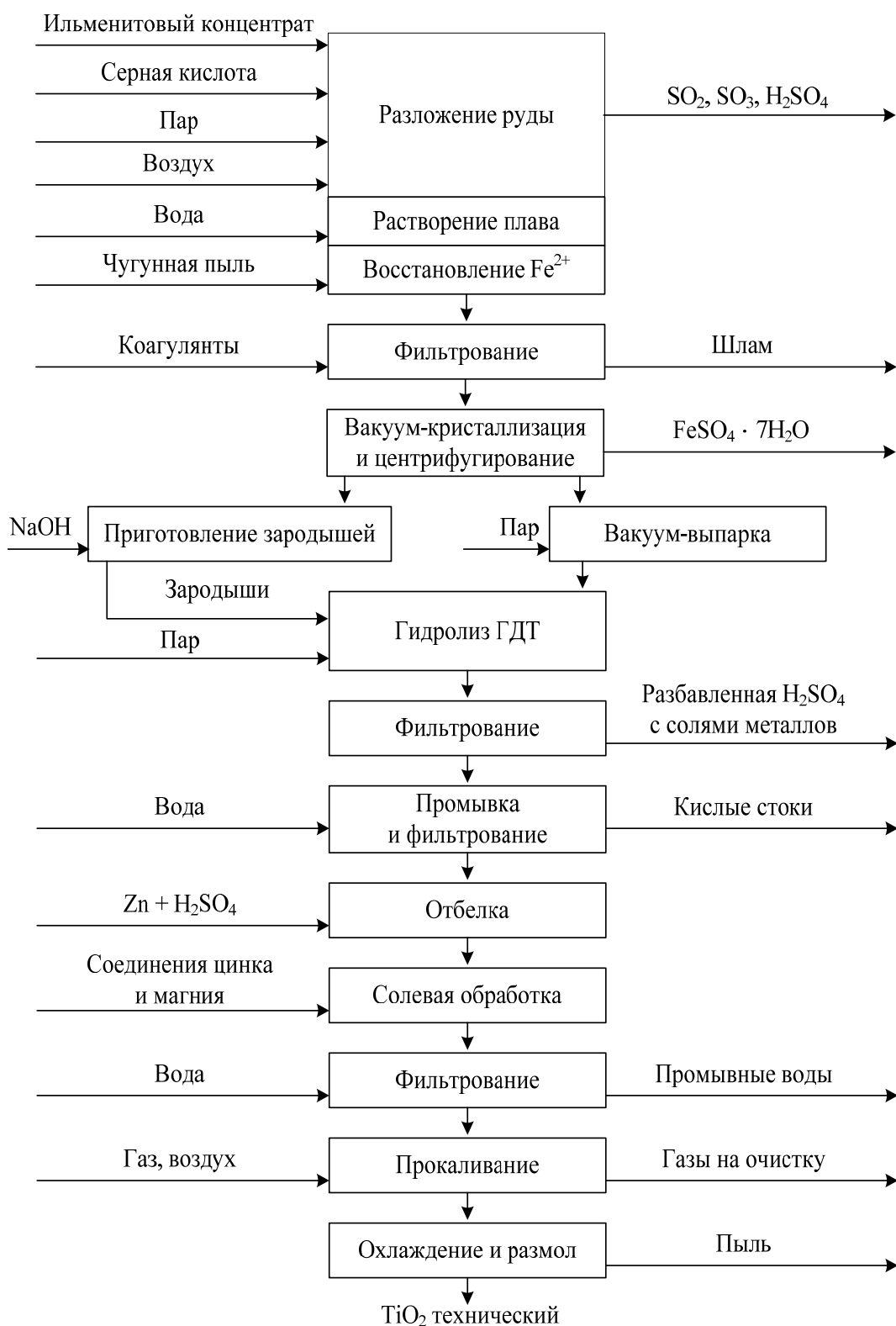
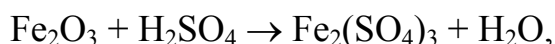
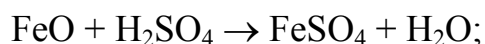
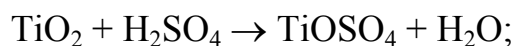


Рис. 6. Технология производства диоксида титана сернокислотным способом

При этом протекают следующие экзотермические реакции разложения:



а также аналогичные реакции с оксидами Mn, Ca, Al и другими примесями (кроме диоксида кремния, который в этих условиях инертен). Все реакции протекают бурно после предварительного нагрева с выделением большого количества паров воды, H_2SO_4 , SO_3 и SO_2 , которые улавливаются в скруббере, орошаемом водой. Реакцию разложения проводят периодическим методом. Многочисленные попытки применения реакторов непрерывного действия с механическим перемешиванием не оправдали себя как технически, так и экономически, так как наблюдался большой коррозионный и эрозийный износ аппаратуры.

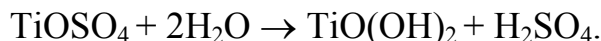
Кислые растворы сульфатов титана, железа и других элементов, присутствующих в сырье, имеют сложный коллоидно-химический состав, изменяющийся в зависимости от содержания кислоты, температуры, времени выдержки.

При проведении реакции разложения реактор непрерывно продувают сжатым воздухом, который перемешивает суспензию, а затем при кристаллизации солей и застывании плава делает его пористым. После окончания реакции разложения и охлаждения плава в реактор подают воду (из расчета получения раствора с содержанием TiO_2 примерно 120 г/л) и все водорастворимые соли переходят в раствор.

Для последующего удаления сульфата железа (II) из раствора титанилсульфата проводят восстановление ионов Fe^{3+} до Fe^{2+} , для чего в реактор добавляют чугунную стружку. В кислой среде проходит реакция восстановления трехвалентного железа выделяющимся водородом. Одновременно восстанавливается и небольшое количество (3–5 г/л) Ti^{4+} до Ti^{3+} . Соединения Ti^{3+} являются сильными восстановителями, они практически исключают возможность повторного окисления воздухом Fe^{2+} и этим предотвращают адсорбцию ионов Fe^{3+} на диоксиде титана, придающих ему желтую окраску.

Кислые растворы титанилсульфата, сульфатов железа, алюминия, марганца отстаивают или отфильтровывают от шлама, состоящего из остатков неразложившейся руды, диоксида кремния, нерастворимого сульфата кальция, а затем осветляют, отделяя коллоидные частицы коагуляцией с помощью флокулянтов – высокомолекулярных ПАВ. После вакуум-кристаллизации железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ отделяют от раствора центрифугированием или фильтрованием. Железный купорос является побочным продуктом производства.

2. Важнейшей стадией, определяющей пигментные свойства диоксида титана, является термический *гидролиз титанилсульфата*, протекающий по реакции



Это уравнение не раскрывает сложного хода реакции гидролиза и полного состава получаемых веществ. Титанил-ионы в водном растворе образуют гидроксокомплексы, в которых атомы титана связаны через оловые мостики. При термическом гидролизе происходит переход оловых мостиков в оксо-связи.

Такой продукт гидролиза по брутто-составу примерно соответствует $\text{TiO}(\text{OH})_2$ и его называют *метатитановой кислотой* (МТК). Фактически часть основных групп в полиионе замещены на сульфогруппы, которые частично сохраняются в виде концевых групп и в продукте гидролиза, имеющем полимерное строение и называемом гидратированным диоксидом титана (ГДТ): $\text{TiO}_2 \cdot 0,71\text{H}_2\text{O} \cdot 0,07\text{SO}_3$.

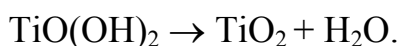
Для ускорения гидролиза и повышения выхода, а главное, для получения частиц ГДТ определенного размера в предгидролизный раствор вводят специально подготовленные *зародыши*. Для получения зародышей отбирают 0,3–0,5 мас. %, в расчете на TiO_2 предгидролизного кислого раствора в отдельный реактор, где при непрерывном перемешивании его нейтрализуют раствором NaOH до pH = 3. При этом выпадает коллоидный осадок гидрозоля гидроксида титана, после 1–2-часовой выдержки при 60–80°C переходящий в микрокристаллические зародыши переменного состава. Условия приготовления зародышей определяюще влияют на качество пигмента.

Так как в растворах с концентрацией TiO_2 менее 200 г/л рано наступает коагуляция продуктов гидролиза, что препятствует кристаллохимическому росту частиц, предгидролизные растворы предварительно концентрируют до содержания в них TiO_2 200–240 г/л. Это осуществляют в вакуум-выпарных аппаратах при 60°C. Гидролиз проводят в реакторах, снабженных мешалкой и змеевиками для обогрева и охлаждения. Подготовленный предгидролизный раствор нагревают, вводят зародыши, доводят до кипения (105–110°C), разбавляют водой и продолжают кипятить до 96–97%-ного превращения титанилсульфата в ГДТ, который отделяют от раствора фильтрованием и промывают водой. Сульфаты других металлов в кислой среде не гидролизуются и остаются в растворе серной кислоты.

Осажденный ГДТ подвергают 5–6-кратной промывке на последних стадиях деминерализованной водой. Однако полностью отмыть прочно адсорбированные ионы Fe^{3+} не удастся. Для удаления

оставшихся ионов Fe^{3+} проводят «отбелку»: ионы Fe^{3+} восстанавливают водородом до Fe^{2+} , для чего вводят порошок металлического цинка и химически чистую серную кислоту. После отбелки проводят солевую обработку, добавляя для получения рутильной формы TiO_2 до 3 мас. %. ZnO и специально приготовленные рутилизирующие зародыши. Для получения анатазной формы TiO_2 вводят минерализатор K_2CO_3 , облегчающий удаление воды при прокаливании, и 0,5% фосфорной кислоты, стабилизирующей анатазную форму.

3. Следующей стадией является *прокаливание ГДТ* с получением диоксида титана:



При прокаливании вместе с водой удаляется и SO_3 (состав ГДТ $\text{TiO}_2 \cdot 0,71\text{H}_2\text{O} \cdot 0,07\text{SO}_3$).

Прокаливание проводят в трубчатых вращающихся печах при температуре 850–900°C, время пребывания продукта в печах – около 8 ч. Выходящие из печей дымовые газы подвергаются мокрой очистке от SO_3 , H_2SO_4 и уносимой газами пыли TiO_2 в скрубберах, орошаемых аммиачной водой. Полученный диоксид титана охлаждают и размалывают.

4. Заключительными операциями получения пигментного диоксида титана (рис. 7) являются *мокрый размол*, *классификация частиц* по размерам и *поверхностная обработка*. Предварительно измельченный в сухом виде диоксид титана репульпируют в очищенной воде (300–350 г/л TiO_2), добавляют силикат натрия и щелочь и подвергают непрерывному мокрому размолу в шаровой или бисерной мельнице. Вытекающая из мельницы пульпа направляется для классификации частиц в гидроциклоны или центрифуги. Отделенные частицы размерами более 1 мкм возвращают на повторный размол.

Пульпу с частицами менее 1 мкм подвергают солевой обработке растворами $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$, NaOH , Na_2SiO_3 , ZnSO_4 и коагулируют. Осадок TiO_2 отфильтровывают и отмывают от ионов Na^+ и SO_4^{2-} . В зависимости от дальнейшего назначения диоксид титана обрабатывают модификаторами – ПАВ или кремнийорганическими соединениями. Полученный пигментный диоксид титана сушат, подвергают микронизации и упаковывают. На предприятия, производящие воднодисперсионные лакокрасочные материалы, диоксид титана перевозят в цистернах в виде 65–70%-ной водной пасты. Операция сушки в технологическом процессе получения TiO_2 таким образом исключается.

Недостатком сернокислотного способа является большой расход серной кислоты – 2,1 т на 1 т диоксида титана. Вся серная кислота превращается в отходы: кислые шламы, железный купорос, разбавленную и загрязненную «гидролизную» кислоту и очень разбавленные кислые воды от промывки железного купороса, ГДТ и газовых выбросов.

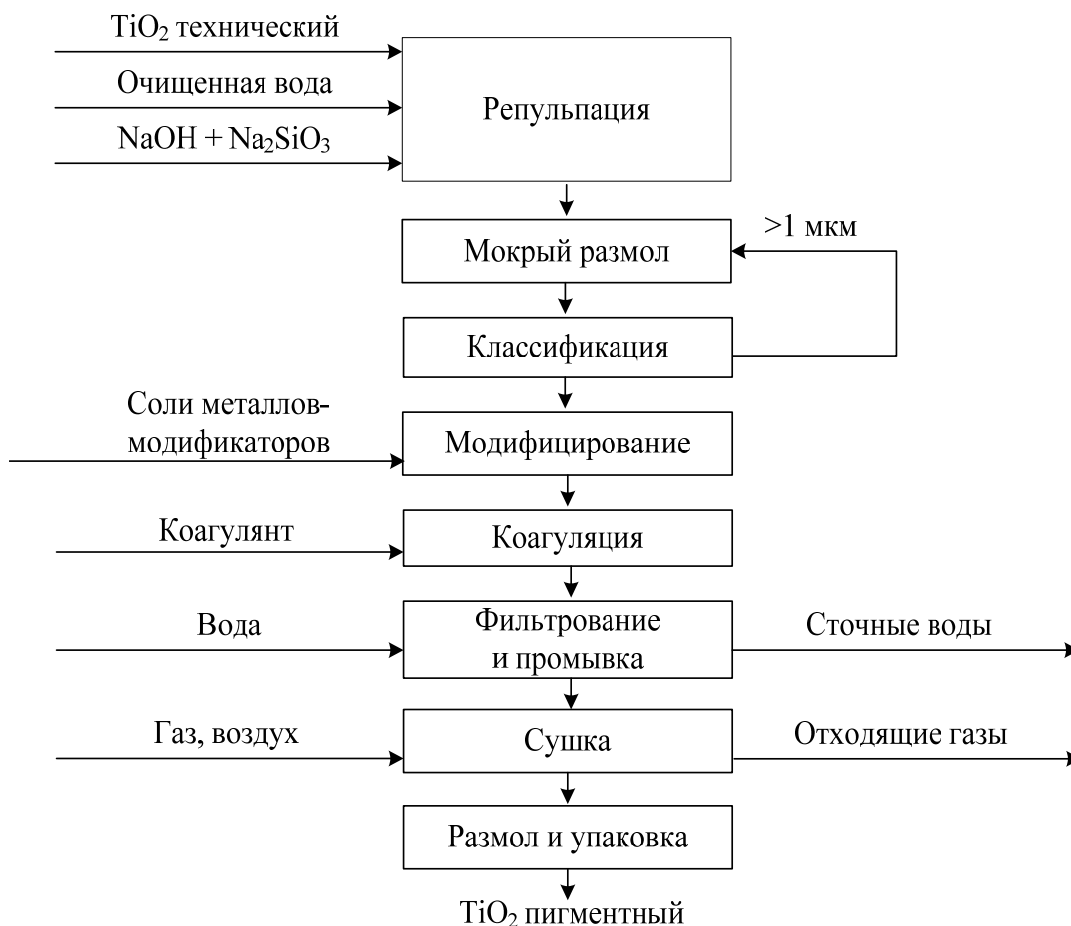


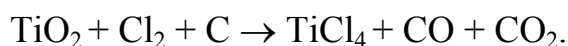
Рис. 7. Получение пигментного диоксида титана из технического диоксида титана

Железный купорос, получаемый в количестве 3,2–3,6 т на 1 т TiO_2 , используется в производстве желтых и красных железно-оксидных пигментов и как коагулянт при очистке водопроводной воды. Избыток купороса прокаливают с известью и получают «окатыши» – сырье для доменной выплавки чугуна. Выделяющиеся газы SO_2 и SO_3 снова превращают в серную кислоту.

Разбавленную 15–20%-ную гидролизную кислоту концентрировать весьма трудно, так как имеющиеся в ней соли Al , Mg , Fe и другие образуют гелеобразные шламы. Гидролизную кислоту используют для производства удобрения – суперфосфата.

Таким образом, производство диоксида титана сернокислотным способом представляет собой сложный комплекс производств серной кислоты, суперфосфата, железоксидных пигментов и металлургического сырья, а иногда и выплавки чугуна, и все же большое количество шлама и сильно разбавленных кислых промывных вод остается неиспользованным.

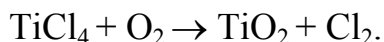
Хлоридный способ. Получение пигмента по этому способу основано на хлорировании брикетов из высококонцентрированного титаносодержащего сырья с восстановителем коксом в реакторе непрерывного действия при 800°C:



Одновременно хлорируются и оксиды Fe(II), Fe(III), Al, Si и других металлов. Тетрахлорид титана TiCl_4 представляет собой жидкость с температурой кипения 135°C и температурой заморозки –23°C. Трихлорид железа FeCl_3 – твердое вещество с температурой плавления 282°C и температурой кипения 315°C. Дихлорид железа FeCl_2 – также твердое вещество, возгоняется при 672°C. Большая разница в температурах кипения хлоридов титана и других элементов позволяет двукратной ректификацией разделять продукты хлорирования с получением TiCl_4 высокой степени чистоты и отходов SiCl_4 , FeCl_3 и других хлоридов. Поэтому для хлоридного способа, как уже отмечалось выше, приемлемо сырье только с достаточно высоким содержанием TiO_2 (как правило, около 80–85%). На воздухе TiCl_4 сильно дымит, гидролизуясь в $\text{Ti}(\text{OH})_4$, поэтому вся аппаратура должна быть герметичной и стойкой к действию хлора.

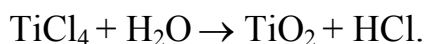
Чистый TiCl_4 перерабатывается в TiO_2 по одному из двух следующих методов.

1. *Окисление TiCl_4 воздухом* (разбавленным азотом для снижения температуры):



Реакция проводится в специальной горелке при температуре 1100–1300°C. Хлор, разбавленный азотом, подвергается регенерации и возвращается в процесс хлорирования. Прогрессивным способом является сжигание TiCl_4 в плазмотроне, где кислород воздуха предварительно ионизируют нагреванием до 2000°C с помощью пусковой вольтовой дуги и постоянного высокочастотного электрообогрева. Полученные частицы TiO_2 подвергают резкому охлаждению – «закалке» – во избежание их роста, агрегации и спекания.

2. *Гидролиз* перегретым до 400°C водяным паром по реакции



Образующийся в этом процессе анатаз быстро переходит в рутил. Парофазный гидролиз применяется мало, так как необходимо регенерировать хлор из HCl, что требует больших затрат.

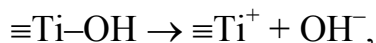
Полученный обоими способами высокодисперсный диоксид титана отделяется от реакционных газов в электрофилтрах. Для освобождения от адсорбированных Cl₂ или HCl проводится дехлорирование продувкой перегретым паром. Вся аппаратура хлоридного способа производства TiO₂ изготавливается из чистого металлического титана, поэтому продукт не загрязняется и отличается высокой белизной и хорошей разбеливающей способностью. В процессе окисления в зону реакции могут быть введены модификаторы – алюминий и кремний.

Хлоридный процесс производства TiCl₄ характеризуется применением особо высокогерметичного оборудования и высокой культурой производства. Это необходимо, чтобы не допускать загрязнения окружающей среды хлором и другими отходам.

В мировой практике хлоридным способом вырабатывается уже более 50% TiO₂ и эта цифра растет. Основные преимущества метода – более высокое и более стабильное качество продукта, а также возможность использовать установки для получения чистого металлического титана и аэросила.

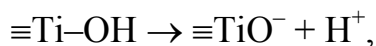
Химическое модифицирование поверхности диоксида титана

Содержащиеся на поверхности диоксида титана гидроксильные группы могут иметь как кислотный, так и основной характер. Анатаз гидролизует по схеме



при этом его частицы заряжаются положительно.

Рутил гидролизует по схеме



а его частицы заряжаются отрицательно. В промышленных образцах рутила, прокаленного при 850°C, всегда остается 3–5 мас. % анатаза, поэтому на поверхности TiO₂ могут одновременно адсорбироваться как кислоты и мыла, так и амины.

Модифицирование поверхности солями кремния, алюминия, цинка увеличивает гидрофильность поверхности, а модифициро-

вание жирными кислотами, алифатическими аминами, солями четвертичных аммониевых оснований и особенно кремнийорганическими соединениями гидрофобизирует поверхность.

Подбирая для каждого вида пленкообразователя свои модификаторы, получают марки пигментного диоксида титана различного назначения.

Для модифицирования высокодисперсного диоксида титана хлоридного производства гидрохимическая обработка растворами солей алюминия, кремния, цинка нецелесообразна. Для этого разработаны «сухие» методы: сжигание вместе с TiCl_4 хлоридов алюминия и кремния либо чистых металлов или напыление модификаторов в вакууме.

По методу молекулярного наслоения гидратированная увлажненным воздухом поверхность диоксида титана последовательно обрабатывается парами модификаторов-хлоридов, которые вступают в реакцию с активными центрами поверхности; при этом выделяется HCl . При вторичной обработке влажным воздухом хлориды гидролизуются, и частицы TiO_2 покрываются мономолекулярным слоем гидроксида металла модификатора, который при прокаливании при 800°C превращается в оксидный слой, одновременно происходит обесхлоривание. За один цикл обработки наносится 0,1–3,0% модификатора, что достаточно для подавления фотоактивности. Повторяя циклы обработки, можно нарастить слой любой толщины.

Метод молекулярного наслоения может быть использован и для получения оболочковых («кernовых») титановых пигментов, когда слой TiCl_4 наносится на поверхность частиц наполнителей. При содержании диоксида титана на поверхности белой сажи 12 мас. % получается пигмент с укрывистостью 80 г/м^2 . Механическая смесь белой сажи и диоксида титана того же состава имеет укрывистость 160 г/м^2 , т. е. расход TiO_2 при использовании оболочкового пигмента можно снизить в 2 раза.

4.2. Оксид цинка

Цинковые белила представляют собой оксид цинка ZnO , имеющий гексагональную структуру с размером первичных игольчатых частиц 0,1–1,0 мкм, из которых иногда образуются сросшиеся звездообразные частицы. Могут быть получены и коллоидные частицы округлой формы размером 0,01 мкм. Оптимальный оптический размер частиц – 0,48–0,50 мкм. С уменьшением размера частиц

улучшается разбеливающая способность и укрывистость пигмента, но возрастает его фотоактивность и ухудшается атмосферостойкость, поэтому практически для лакокрасочных покрытий предпочитают иглообразные частицы размером 0,5–1,0 мкм.

Пигментные цинковые белила в зависимости от способа и режима получения представляют собой смесь частиц различной формы и размеров: *игольчатые* (длина более чем в 10 раз превышает ширину частиц) – 2–20%; *призматические* (длина менее чем в 10 раз больше ширины) – 70–90%; *кубические* (длина близка к ширине) – 2–15%. Удельная поверхность колеблется от 2 до 30 м²/г.

Оксид цинка имеет чисто белый цвет и высокий коэффициент яркости (98–99%), он поглощает УФ-лучи, особенно в области $\lambda < 360$ нм, обладает высокой фотохимической активностью. Кристаллическая решетка оксида цинка, получаемого конденсационным способом – окислением цинка в паровой фазе – чаще всего дефектна – имеет в большом количестве вакансии в узлах, которые должен занимать цинк. Это является причиной некоторой нестехиометричности состава, повышенной реакционной способности, высокой фотохимической активности и хороших адсорбционных свойств.

Оксид цинка имеет амфотерный характер, он растворим как в кислотах, так и в щелочах, но нерастворим в воде. Сильнее проявляется его основной характер. При хранении во влажной атмосфере он поглощает диоксид углерода и постепенно на поверхности частиц образуется слой основного карбоната цинка $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$, что ухудшает пигментные свойства оксида цинка и увеличивает содержание в нем водорастворимых солей. Со свободными жирными кислотами оксид цинка образует соли – мыла. Цинковые мыла являются ПАВ, они способствуют смачиванию, диспергированию и структурированию красочных систем. С пленкообразующими веществами, имеющими высокие кислотные числа, цинковые белила не могут применяться, так как при большом содержании цинковых мыл происходит загустевание и даже необратимое затвердевание красок при хранении. Цинковые белила несовместимы и с поливинилацетатными дисперсиями, так как ионы цинка могут вызывать их коагуляцию.

Цинковые белила широко применяются для многих видов лакокрасочных материалов, предназначенных для покрытий, которые эксплуатируются внутри помещений. Большое количество (до 50%) высокодисперсных химически активных цинковых белил используется в резинотехнической промышленности.

Цинковые белила, вырабатываемые из чистого рафинированного цинка, малотоксичны, ПДК в воздухе рабочей зоны – 0,5 мг/м³.

Различают прямые пирометаллургические способы производства оксида цинка из обожженных рудных концентратов или вторичного сырья, содержащих 30–60% ZnO, косвенные способы – из чистого цинка, а также гидрометаллургические способы – из растворов солей цинка.

Производство оксида цинка из металлического цинка

На просторах бывшего СССР основную массу цинковых белил получают из чистого электролитического цинка. Цинк плавят и испаряют во вращающихся барабанных (рис. 8) или муфельных печах, отапливаемых природным газом, с последующим окислением кислородом воздуха в окислительных камерах.

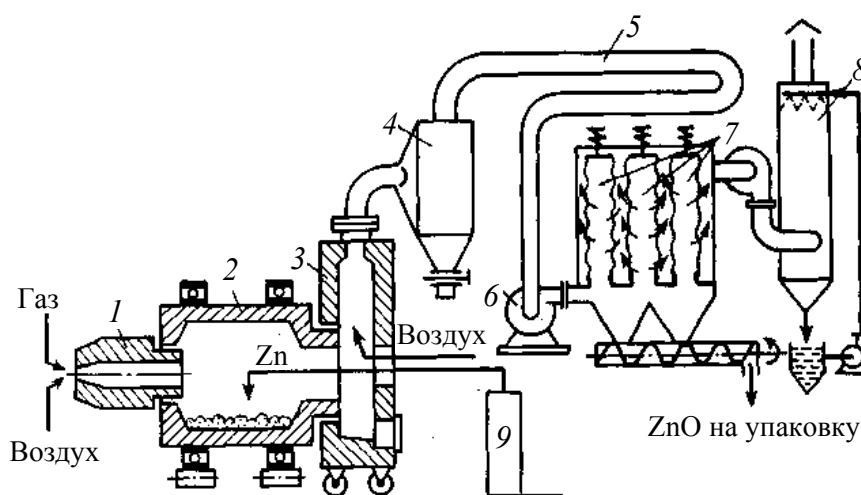


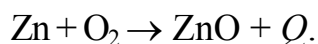
Рис. 8. Технологическая схема производства цинковых белил из металлического цинка в барабанных печах:

- 1 – газовая топка; 2 – вращающийся барабан печи; 3 – окислительная камера;
- 4 – уравнивательная камера; 5 – охлаждающий трубопровод; 6 – вентилятор;
- 7 – рукавные фильтры; 8 – скруббер мокрой очистки отходящих газов;
- 9 – робот для загрузки металлического цинка

Цинк плавится при 419°C и испаряется при 930°C. Испарение цинка должно происходить при отсутствии кислорода. Керамические муфели, в которых плавится и испаряется цинк, обогреваются топочными газами, омываемыми муфели снаружи. Во вращающихся печах цинк испаряется за счет теплоты топочных газов, непосредственно омываемых металлический цинк, и пары цинка смешиваются с топочными газами. Минимальный расход газа (метана)

составляет $0,18 \text{ м}^3$ на 1 кг Zn при температуре сгорания $1250\text{--}1350^\circ\text{C}$. Коэффициент избытка воздуха должен быть $\leq 0,95$, т. е. поддерживается восстановительная среда за счет неполного сгорания части метана только до CO , чтобы предотвратить преждевременное окисление цинка и потери его в виде шлака и крупных спекшихся частиц оксида цинка с металлическим цинком.

Из муфелей или из барабана вращающейся печи пары цинка попадают в окислительную камеру, где встречаются с кислородом воздуха и сгорают с большим выделением теплоты, образуя кристаллы оксида цинка:



В зависимости от термодинамических условий в камере окисления и равномерности распределения паров цинка в газовой среде образующиеся зародыши кристаллов гексагональной формы могут расти вдоль одной оси, образуя призмы и длинные иглы, или при быстром охлаждении оставаться в виде коротких призм и зерен с высокой удельной поверхностью (до $30 \text{ м}^2/\text{г}$). Для получения частиц наиболее желательной для лакокрасочных материалов игольчатой формы с наименьшим количеством дефектов на поверхности кристаллов, т. е. с наименьшей фотохимической активностью и с оптимальными размерами $0,48 \text{ мкм}$ ($S_{\text{уд}} = 6\text{--}10 \text{ м}^2/\text{г}$) следует обеспечивать четко регулируемые стабильные термодинамические условия окисления паров цинка: температуру $750\text{--}850^\circ\text{C}$, избыток воздуха $\alpha = 1,5\text{--}2,0$, большое разбавление инертным топочным газом и выдержку в уравнильной камере. Главным условием является интенсивное принудительное смешение паров цинка с воздухом. При получении цинковых белил в барабанных печах вследствие разбавления паров цинка продуктами сгорания окисление протекает медленнее, чем в муфельных печах, что способствует росту кристаллов и меньшему количеству в них дефектов, поэтому цинковые белила отличаются от получаемых в муфельных печах меньшей фотохимической активностью и лучшей атмосферостойкостью, однако уступают последним по белизне. Повышение температуры окисления цинка и длительная выдержка в камере сгорания приводят к прочному спеканию частиц и заметному ухудшению их диспергируемости. Для получения высокодисперсных химически активных цинковых белил для резинотехнической промышленности с удельной поверхностью $S_{\text{уд}} = 15\text{--}30 \text{ м}^2/\text{г}$ поддерживают более низкую температуру окисления ($\approx 600^\circ\text{C}$) при большом разбавлении воздухом.

Из окислительной камеры аэродисперсия оксида цинка отсасывается в уравнительную камеру, где осаждаются неокисленный металлический цинк и наиболее крупные частицы цинковых белил. Выходящая из уравнительной камеры взвесь цинковых белил в газах охлаждается воздухом в длинном (до 300 м) трубопроводе до 100–120°C, после чего пигмент осаждается в циклонах или отделяется от газов в рукавных фильтрах. Газы перед выбросом в атмосферу очищаются от остатка цинковых белил в мокрых скрубберах.

Муфельные печи, обслуживание которых требует большой затраты тяжелого ручного труда и частой замены выходящих из строя горячих муфелей, уступают место механизированным барабанным вращающимся печам.

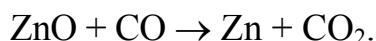
Перспективны электродуговые и плазменные печи непрерывного действия, где имеется возможность полностью исключить проникновение кислорода воздуха в зону испарения цинка и предотвратить образование изгари. Расход электроэнергии на 1 кг цинка составляет 1 кВт · ч. Плазменные печи, в которых используют низкотемпературную плазму, получаемую пропусканием инертного газа через пламя вольтовой дуги, имеют высокую производительность при малом объеме и в них можно поддерживать стабильный режим за счет полной автоматизации процесса.

Теоретически на 1 т цинковых белил должно затрачиваться 802 кг чистого цинка, фактически расходуется 845–860 кг. Из них безвозвратно теряется 2–4 кг, остальное составляют возвратные отходы: «серая окись» – смесь цинка с оксидом цинка, выпадающая в окислительной камере, силикаты цинка, получающиеся при разрушении футеровки печи, изгарь и шлаки. Эти отходы являются вторичным сырьем и используются для производства литопона или оксида цинка по способу Витерия.

Производство цинковых белил из рудных концентратов и отходов

Прямым пирометаллургическим способом оксид цинка получают из обожженных рудных концентратов, содержащих сопутствующие цинку в полиметаллических рудах примеси Pb, Cd, As, Fe, Mn, S, Si, силикатов и др. Предварительно обожженные и очищенные от основной массы примесей концентраты, содержащие 30–60% ZnO, подвергают восстановительному обжигу и отгонке металлического цинка в трубчатых печах (вельц-процесс) или шахтных печах с электродуговым обогревом. Для восстанов-

ления оксидов в шихту вводят уголь или кокс. При недостатке кислорода воздуха образуется оксид углерода, который и восстанавливает оксиды металлов:



Используя различное парциальное давление паров металлов и их оксидов при разных температурах, в восстановительной среде проводят отгонку цинка и вместе с ним кадмия, свинца и оксида свинца от других, имеющих более высокие температуры возгонки, металлов, силикатов, сульфидов, остатков угля и др. Пары отогнанных металлов в окислительной камере при избытке воздуха окисляются. Полученные цинковые белила содержат до 10% примесей и имеют серый цвет. Повторным вельц-процессом их освобождают от части примесей и получают оксид цинка с частицами нужной формы и требуемой дисперсностью, содержащий до 0,3% Pb.

Получение цинковых белил по способу Витерия

Получение цинковых белил из вторичного сырья (изгари, шлаков, серой окиси и др.) осуществляют в печах Витерия, работающих по периодическому или непрерывному способу. Восстановление цинка осуществляется оксидом углерода CO, получаемым при сжигании угля или кокса. Для восстановления и отгонки цинка могут быть использованы и шахтные печи с электродуговым обогревом. Восстановление оксида цинка и отгонка паров цинка происходят в восстановительной среде. Топочные газы с парами цинка поступают в окислительную камеру, куда вводится вторичный воздух. Пары цинка сгорают, образуя цинковые белила (ЦБ-3, ЦБ-4). В отличие от цинковых белил, полученных из металлического цинка, цинковые белила витерильного способа производства содержат примеси (3–6% PbO, 0,1% металлического цинка, до 2% водорастворимых солей, в небольших количествах другие примеси), что придает пигменту серый оттенок, повышенную укрывистость и атмосферостойкость. Шлаки после отгонки цинка измельчают и используют как цинковые микроудобрения в сельском хозяйстве.

Получение цинковых белил по гидрометаллургическому способу

Растворы сульфата цинка, полученные из цинксодержащих руд и отходов, после тщательной очистки от примесей подвергают обработке аммиаком и диоксидом углерода. Выпавшие в осадок гид-

роксид и карбонат цинка после промывки от растворимых солей подвергают прокаливанию. Полученный оксид цинка имеет желтоватый оттенок. Сложность технологического процесса препятствует широкому использованию гидрометаллургического способа.

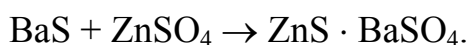
Модифицирование поверхности цинковых белил

Для уменьшения реакционной способности, увеличения блеска покрытий и обеспечения возможности применять пигмент в сильнокислых пленкообразователях цинковые белила модифицируют осаждением на поверхности пигмента силиката цинка, обрабатывая раствором силиката натрия, подкисленным фосфорной кислотой.

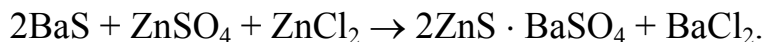
Для уменьшения пыления и потерь, а также для удобства автоматического дозирования при непрерывных способах изготовления красок цинковые белила можно выпускать в виде спрессованных таблеток или гранул.

4.3. Литопон

Нормальным литопоном называется эквимолекулярная смесь пигмента – сульфида цинка и наполнителя – сульфата бария, полученная соосаждением из растворенных в воде солей:



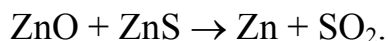
Высокопроцентный литопон содержит вдвое больше сульфида цинка и может быть получен по реакции:



Сульфид цинка кристаллизуется в двух сингониях: кубической – сфалерит и гексагональной – вюртцит. Только вюртцит обладает пигментными свойствами. При осаждении из раствора образуется сфалерит, который при 1020°C переходит в вюртцит, но при такой температуре часть ZnS разлагается и переходит в ZnO. Добавка небольших количеств (0,005%) CoS снижает температуру перехода до 700°C. Во избежание обратного перехода вюртцита в сфалерит раскаленный продукт быстро охлаждают («гасят») в холодной воде, при этом пигментные свойства значительно улучшаются: возрастают укрывистость и красящая способность, снижается маслосмолемкость, улучшается цвет, облегчается диспергирование. Все эти изменения обусловлены распадом агрегатов, т. е. увеличением дисперсности при гашении.

Литопон не светостоек, под воздействием солнечных лучей он приобретает серую окраску, которая очень медленно в темноте

может исчезнуть. Потемнение наблюдается только в присутствии ZnO и влаги и объясняется протеканием на свету реакции



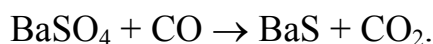
Выделившийся металлический цинк и придает пигменту серую окраску. С течением времени он может окислиться в ZnO белого цвета, и тогда серый оттенок пигмента исчезает. Для получения так называемого *светостойкого литопона* после прокаливания из него удаляют ZnO, растворяя его слабой (2%-ной) соляной или серной кислотой с последующей отмывкой. Поскольку эта операция удорожает продукт, она проводится не всегда.

Литопон нейтрален, в воде нерастворим, щелочи на него не действуют, неорганические кислоты могут разлагать ZnS с выделением сероводорода. С жирными кислотами масел химически не взаимодействует. Прочность пленок, пигментированных литопоном, определяется свойствами самого пленкообразователя.

Литопон применяется для пигментирования лакокрасочных материалов на основе любых пленкообразователей; особенно пригоден он для воднодисперсионных красок, так как не вызывает коагуляции. Из-за недостаточной свето- и атмосферостойкости покрытия, пигментированные литопоном, пригодны к эксплуатации только внутри помещений. Литопон практически безвреден и находит применение в производстве клеенки, санитарных и бытовых изделий из резины.

Технологический процесс получения литопона довольно сложен и состоит из 4 стадий:

1. *Получение раствора BaS* из природного минерала сульфата бария – барита. Барит в смеси с углем восстанавливается в трубчатой печи при 1000°C:



Плав подвергается мокрому размолу и выщелачиванию, полученный раствор BaS фильтруют. Шлам идет в отвалы.

2. *Получение раствора ZnSO₄*. Цинксодержащие отходы производства цинковых белил и серую окись, цинковый лом или рудные концентраты растворяют в серной кислоте. Присутствие даже незначительных примесей придает литопону серый цвет и вызывает фототропию. Многостадийный процесс очистки раствора позволяет извлекать ценные примеси Sn, Ni, Cd, Cu, Ag, Pb и удалять Fe, Mn, SiO₂, находившиеся в сырье.

3. *Осаждение литопона* проводится из концентрированных растворов при 75°C и непрерывном перемешивании. При неболь-

шом избытке сульфида бария и $\text{pH} = 7,5\text{--}8,3$ получают продукт с хорошими пигментными свойствами.

4. *Прокаливание и обработка.* Отфильтрованный и промытый литопон сушат и прокаливают во вращающейся трубчатой печи муфельного типа при 700°C без доступа кислорода воздуха, чтобы избежать образования ZnO . Прокаленный литопон-полуфабрикат «гасят» в холодной воде, после чего подвергают мокрому размолу в фарфоровой мельнице и гидроклассификации. Продукт с размерами частиц менее 1 мкм отфильтровывают, сушат, размалывают на дезинтеграторах и упаковывают. Известен аналог литопона – сульфопон – смесь ZnS и CaSO_4 ; по свойствам он уступает литопону и находит ограниченное применение.

4.4. Свинцовые белила

Свинцовые белила (основной карбонат свинца) имеют переменный состав: соотношение $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ меняется от 3 : 2 до 5 : 2; наилучшие пигментные свойства соответствуют соотношению 2 : 1, т. е. составу $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$.

Как средний, так и основной карбонаты свинца кристаллизуются одинаково в гексагональной системе. Однако средний карбонат свинца пигментными свойствами не обладает.

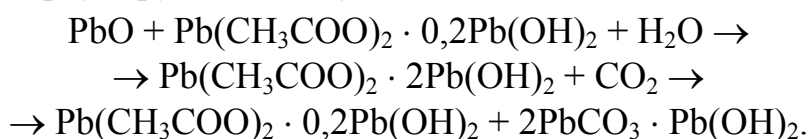
Основной карбонат свинца малорастворим в воде, сравнительно легко растворяется в кислотах и щелочах. Благодаря наличию основных групп реагирует с пленкообразователями, содержащими карбоксильные группы, что способствует структурированию пленкообразователя в покрытиях, повышению деформационно-прочностных, изолирующих и водоотталкивающих свойств покрытий. Свинцовые белила обладают невысокой укрывистостью, но высокой свето-, атмосферо- и водостойкостью. В случае масляных пленкообразователей основной карбонат свинца реагирует с жирными кислотами масел и образует на поверхности частиц нерастворимые мыла, которые не смачиваются водой, поэтому покрытия обладают высоким гляncем и водоотталкивающим свойством. Свинцовые белила не пропускают коротковолновую часть солнечного спектра в толщу покрытия, предохраняют пленку от деструкции и сохраняют ее защитные и декоративные свойства в течение 10–15 лет даже в жестких условиях морского тропического климата. Свинцовые белила являются одним из самых эффективных противокоррозионных пигментов. Взаимодействуя с коррози-

онно-активными газами (Cl_2 , SO_3 , H_2S), они значительно замедляют процесс коррозии металла под лакокрасочным покрытием.

Свинцовые белила токсичны и дороги, производство и применение их с 1930 г. ограничено специальным законом. Однако поскольку нет равноценной по атмосферостойкости замены свинцовых белил, для окраски морских судов, мостов и других инженерных конструкций в ограниченном количестве выпуск свинцовых белил продолжают.

Технология производства свинцовых белил

В 1930-х гг. в СССР был разработан относительно безвредный «мокрый способ» получения свинцовых белил, заменивший крайне вредный «сухой способ». Смоченный водой оксид свинца растворяют в слабой уксусной кислоте. Образующийся двухосновный ацетат свинца подвергают неполной карбонизации диоксидом углерода. Содержание $\text{Pb}(\text{OH})_2$ в растворе снижается при этом с 60 до 20 г/л, рН сохраняется не менее 6,5. При этих условиях получается пигмент требуемого состава. Отработанный раствор малоосновного ацетата свинца вновь донасыщается свинцом, этот раствор циркулирует в замкнутом цикле по схеме



Уксусную кислоту приходится восполнять в количестве до 10 кг на 1 т пигмента из-за частичного испарения и уноса с пигментом.

Выделившуюся в осадок в отстойниках сгущенную пасту свинцовых белил подогревают до 80°C и смешивают с льняным или подсолнечным маслом либо олифой. Жирные кислоты масел гидрофобизируют поверхность частиц, которые переходят из водной среды в масляную. Освободившийся раствор ацетата свинца снова возвращают в производственный цикл. Масляная паста легко диспергируется.

В «мокром» механизированном замкнутом процессе исключен контакт работающих с сухими свинцовыми соединениями, отсутствует пыление и какие-либо сточные воды и отходы.

Другие виды свинцовых белил

Помимо карбонатных известны другие виды свинцовых белил: сульфатные белила (суперайт) $\text{PbSO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, хлорные (белила Паттисона) $\text{PbCl}_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. Эти пигменты практического значения не имеют, так как существенно уступают карбонатным белилам по атмосферостойкости.

5. БЕЛЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ

.....

Наполнители оказывают положительное влияние на распределение частиц пигментов, структуру и реологические свойства красок, увеличивают твердость, атмосферостойкость покрытий. Наполнители вводят в краски и грунтовки в количестве 25–100% от массы пигментов. В шпатлевках, как правило, они применяются самостоятельно. В грунтовках и шпатлевках могут применяться и окрашенные наполнители, но основное значение имеют белые наполнители, не обладающие способностью селективно поглощать свет.

Наполнители отличаются от пигментов относительно низким показателем преломления (1,45–1,75), поэтому в органических пленкообразователях, имеющих такой же показатель преломления, они неукрывисты (прозрачны). В водных красках, после испарения воды и замещения пор воздухом, наполнители имеют достаточную укрывистость (например, мел в клеевых побелках) и применяются самостоятельно как пигменты. Следовательно, разделение *на пигменты и наполнители* условно и часто такие наполнители называют *пигментами-наполнителями*. Но наполнители имеют и свои собственные особые функции в красочных системах и наполненных лакокрасочных покрытиях (например, изменяют реологические свойства красок, армируют пленки), поэтому их часто называют *функциональными пигментами*.

Наполнители классифицируют по разным признакам.

1. По происхождению наполнители делят на *природные* (минеральные) и *синтетические*. К природным относят горные и рыхлые осадочные породы, а также остатки микроорганизмов и водорослей, раковины, панцири и скелеты (мел, диатомит, инфузорная земля); к синтетическим – карбонат кальция (мел), сульфат бария (бланфикс), карбонат бария, оксид и гидроксид алюминия (типографские белила), алюмосиликат, гидроксид кремния (белая сажа) и др.

2. По форме частиц различают *зернистые, чешуйчатые, пластинчатые, игольчатые и волокнистые* наполнители.

3. По происхождению частиц различают *природно-дисперсные* – рыхлые продукты выветривания и гидросепарации горных и осадочных пород (глины, каолин, бентонит, маршалит, доломит и др.) и *механически измельчаемые* монолитные горные породы (барит, кальцит, мел, гипс и др.).

4. По степени измельчения наполнители разделяют на *обыкновенные* – с размером частиц 5–50 мкм (пластинчатые до 100 мкм), и *микронизированные*, содержащие до 90% частиц с размерами менее 1 мкм при полном отсутствии частиц более 10 мкм.

5. По химическому составу выделяют *диоксиды кремния*: природные – кварц, песок, кремнеземы (диатомит, кизельгур, инфузорная земля), синтетические – белая сажа, аэросил; *карбонаты кальция*: мел, мрамор, кальцит; *карбонат магния* – магнезит; *карбонат кальция и магния* – доломит; *карбонат бария* – витерит; *сульфаты бария*: природный – барит (тяжелый шпат), синтетический – бланфикс; *сульфаты кальция*: ангидрит (легкий шпат), гипс; *силикаты магния*: тальк, асбест; *силикаты алюминия*: природные – каолин, бентонит, синтетический силикат алюминия; *силикат алюминия и калия* – слюда (мусковит); *силикат кальция* – волластонит.

6. По характеру взаимодействия с пленкообразователями различают наполнители *активные* и *инертные*.

Свойства и функции наполнителей в лакокрасочных материалах и покрытиях

Белые наполнители имеют плохую укрывистость, однако аддитивности в изменении укрывистости в смесях пигментов с наполнителями не наблюдается. Наполнители начинают заметно ухудшать укрывистость только при содержании их в смесях более 25–30 мас. %, что позволяет частично заменять пигменты дешевыми наполнителями.

Особо ценными свойствами отличаются наполнители с пластинчатой (чешуйчатой) формой частиц: каолин, тальк, слюда, вермикулит и др. Наполнители, имеющие игольчатую или волокнистую форму частиц (асбест, волластонит), армируют покрытия и придают им эластичность, вибро- и звукопоглощающие свойства.

Перспективным наполнителем с особо ценными свойствами является *асбестин* – смесь талька, частицы которого имеют чешуйчатое строение, с тремолитом $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2 \cdot (\text{OH})_2$, частицы которого имеют волокнистое строение.

Оптимальное содержание наполнителей определяют по минимальному значению маслосъемкости смесей с пигментами, характеризующей плотность совместной упаковки частиц.

Подбирая различные наполнители, можно регулировать реологические свойства красок. Микронизированные каолин, доломит, тальк и особенно аэросил и бентонит значительно увели-

чивают вязкость и тиксотропность. Малоактивные зернистые наполнители, такие как барит и бланфикс, молотые кварц и слюда с низкой маслосемкостью (пластерит), уменьшают вязкость красок и вызывают потерю тиксотропности.

Введение в лакокрасочные материалы добавок высокомаслосемких аморфных наполнителей (аэросил, диатомит, кизельгур, микронизированные каолин и тальк) резко снижает глянец покрытий, делает их матовыми, что иногда используют для устранения неприятного неравномерного блеска покрытий на волнистых подложках.

Наполнители широко используются в качестве носителей – субстратов для осаждения на них интенсивных органических красителей и пигментов, и в качестве основы – ядер для производства оболочковых (кернавых) пигментов. Прозрачные неукрывистые наполнители применяются в шпатлевках-порозаполнителях для дерева, не закрывающих природной текстуры древесины. Для этого используют аэросил, сульфат кальция, оксид и гидроксид алюминия. Для увеличения трения, например при окраске палуб судов, в краски вводят такие наполнители, как молотые кварц, пемзу и вулканический пепел.

Каолин, тальк, слюда и кварц снижают электрическую проводимость покрытий, барит устраняет их проницаемость для рентгеновских лучей, магнетит и маггемит придают покрытиям магнитные свойства, графит и магнетит – электрическую проводимость.

Технология производства наполнителей

Наполнители получают из горных или осадочных пород, подвергая их отборке, обогащению, отмучиванию гидросепарацией от абразивных примесей, сушке, измельчению, сепарации и микронизации.

В процессах измельчения и микронизации проводят модифицирование – гидрофобизацию поверхности, добавляя 0,5–1,5% ПАВ. Гидрофобизация поверхности мела, кальцита, каолина имеет двоякую цель. Прежде всего улучшаются технологические свойства самого наполнителя: повышается его подвижность – сыпучесть порошка, снижаются влажность, слеживаемость, «зависание сводов» при хранении в бункерах, появляется возможность автоматизированного дозирования и перевозки в цистернах в виде сухого порошка или водных нефлокулирующих пульп, содержащих 70–90% твердого вещества. Гидрофобизированные наполнители легче смачиваются и взаимодействуют с пленкообразователями при изготовлении красок и шпатлевок. Так, гидрофобизированный 0,45 мас. % синтетических жирных кислот (СЖК) природный мел в белой водоземлю-

сионной краске успешно заменяет 30% диоксида титана, повышает стойкость эмульсий, укрывистость и блеск покрытий.

Природные наполнители даже после обогащения всегда содержат примеси сопутствующих пород. Особо чистые и высокодисперсные наполнители получают осаждением из очищенных от ионов Fe, Mn и других примесей растворов. Такие наполнители являются *синтетическими*.

Особое место занимает *аэросил* – синтетический диоксид кремния, содержащий не менее 99,8% SiO_2 . Размер его частиц – 0,015–0,100 мкм, $S_{\text{уд}} = 130\text{--}380 \text{ м}^2/\text{г}$. Аэросил получают гидролизом паров тетрахлорида кремния в пламени водорода при температуре более 1100°C. Это производство аналогично получению диоксида титана хлоридным способом.

Прозрачные, непористые, округлой формы коллоидные частицы аэросила имеют большой запас поверхностной энергии и легко образуют обратимые сетчатые коагуляционные структуры. Добавка всего лишь 0,5–1,5 мас. % аэросила придает тиксотропность лакокрасочным материалам.

На поверхности частиц аэросила всегда имеются силанольные группы $-\text{Si}-\text{OH}$, среднестатистическая плотность которых составляет 3 группы на 10 нм^2 поверхности. Силанольные группы образуют водородные связи, и аэросил имеет гидрофильный характер; эти группы могут диссоциировать в воде, поэтому pH водной вытяжки равен 3,6–4,3. На поверхности могут происходить ионообменные реакции. Модифицирование поверхности аэросила, например диметилдихлорсиланом, придает ей гидрофобность. Такой модифицированный аэросил добавляют в количестве 1–2 мас. % в противокоррозионные краски, содержащие цинковую пыль, он придает краскам высокую седиментационную устойчивость, а покрытиям – водоотталкивающие свойства.

Аэросил, как и другие содержащие кремний соединения, попадая в легкие, вызывает фиброзные процессы – заболевание силикозом. Для уменьшения пыления аэросил выпускают в гранулированном виде с размером гранул от 5 до 40 мкм.

В прошлом использование наполнителей имело целью только удешевление лакокрасочных материалов или придание покрытиям необходимой толщины в случае применения органических пигментов с высокой красящей способностью; применялись наполнители также для шпатлевок. Сейчас значение наполнителей как функциональных пигментов непрерывно возрастает. Потребность в качественных наполнителях приближается к потребности в белых пигментах.

6. ЧЕРНЫЕ ПИГМЕНТЫ

.....

К черным пигментам относятся: технический углерод (сажа), черни, смешанный оксид железа (II) и (III) Fe_3O_4 , а также органические пигменты – черный анилин, нигрозин и индулины.

6.1. Технический углерод

Различные марки технического углерода содержат от 83,0 до 98,5 мас. % углерода, 0,5–0,9% водорода, 0,5–16,0% кислорода; диаметр частиц – 10–200 мкм; удельная поверхность – 15–250 м²/г. Технический углерод имеет истинную плотность 2000–2200 кг/м³, насыпная плотность пылящего технического углерода составляет всего 80–150 кг/м³, при гранулировании она может быть повышена до 300–450 кг/м³. Маслосмкость высокая – 80–200 г/100 г.

Элементарной структурной единицей агрегатов является полиаценовый (графитоподобный) слой атомов углерода. Слои располагаются приблизительно концентрически вокруг центров роста. Так образуются первичные частицы. По периферии агрегатов полиаценовые слои располагаются параллельно поверхности, образуя пачки. Частицы плотные, непористые, сферической формы. С уменьшением размера частиц и агрегатов повышается чернота технического углерода. Красящая способность пигмента увеличивается при снижении размера частиц лишь до 25 нм, а затем снижается за счет релеевского рассеяния света. Технический углерод обладает весьма высокой укрывистостью 3–6 г/м² при толщине укрывающего слоя всего 8 мкм.

Первичная структура технического углерода может быть низкой (цепочечная форма агрегатов), нормальной (слабо разветвленная форма) и высокой (значительно разветвленная форма). Агрегаты образуют прочные агломераты (вторичную структуру), для разрушения которых при диспергировании требуются значительные механические усилия. Все это придает красочным системам большую структурную прочность и вязкость.

По химическому строению технический углерод можно рассматривать как полициклические ароматические углеводороды или углеводороды олефинового ряда, поэтому он может участвовать в реакциях замещения подобно бензолу и реакциях присоединения как олефины.

На поверхности частиц технического углерода находятся остатки неразложившегося сырья в виде высших полициклических углеводородов, а также минеральные вещества: кислород на поверхности частиц технического углерода находится в виде карбоксильных, лактоновых, фенольных, хинонных и некоторых других групп, поэтому водная вытяжка имеет кислую реакцию: $\text{pH} = 2-6$. Наличие кислородсодержащих функциональных групп обеспечивает повышенную адсорбцию пленкообразующих веществ, способных вступать в химическое взаимодействие с пигментом (алкиды, полиамины, полиуретаны и др.), что оказывает положительное влияние на физико-механические свойства лакокрасочных пленок.

С целью улучшения диспергируемости технического углерода, регулирования реологических свойств паст и готовых лакокрасочных материалов проводится изменение химического характера поверхности частиц путем окисления, аминирования, сульфирования, галогенирования или прививки полимеров. Наибольшее распространение получило окисление кислотами, воздухом, озоном и другими окисляющими агентами. При окислении уменьшается размер агрегатов, изменяется структурность, повышается содержание кислорода. Окисление приводит к улучшению диспергируемости, в том числе в водоразбавляемых лакокрасочных материалах, углублению черноты, снижению вязкости и тиксотропности красок и увеличению блеска покрытий.

Технический углерод почти полностью поглощает световые лучи в видимой области спектра, а также ИК- и УФ-лучи. Адсорбция УФ-лучей снижает деструкцию пленкообразователей и таким образом повышает светостойкость и атмосферостойкость покрытий. Технический углерод термостоек до 300°C , обладает стойкостью к действию кислот и щелочей, практически безвреден.

Наличие большого количества кислорода, адсорбированного поверхностью технического углерода, может привести к самовозгоранию.

Различают четыре способа получения технического углерода. В *канальном способе* продукт получают при неполном сгорании природного газа в диффузионном пламени; технический углерод осаждается на охлаждаемых лотках – «каналах». Выход составляет всего 2–5%. Такой продукт обозначают буквой «К» (раньше «Д»). При использовании *печного способа* технический углерод получают путем пиролиза и частичного сгорания в печах-реакторах смеси алифатических и ароматических углеводородов (термогазойля, зеленого нефтяного или каменноугольного остаточного масла) с при-

родным газом. Выход продукта составляет 40–50%; обозначается буквой «П». *Термический способ* осуществляется пиролизом углеводородов без допуска воздуха. Продукт обозначают буквой «Т». *Ацетиленовый способ* осуществляется при взрывном разложении ацетилена. Продукт обозначают буквой «А».

Для устранения пыления и повышения насыпной плотности технический углерод гранулируют. Более 90% всего вырабатываемого технического углерода применяется для усиления резины, для лакокрасочных материалов используется менее 10%.

6.2. Черни

Чернями называют разновидности технического углерода, получаемого прокаливанием при 750–850°C без доступа воздуха органических веществ: костей животных («жженная кость», «слоновая кость»), виноградных косточек, выжимок и лозы винограда («виноградная черная»), персиковых косточек («персиковая черная»), букового, пробкового и некоторой другой древесины. Так называемая слоновая кость состоит почти полностью из аморфного углерода. Дисперсный состав неоднороден – от тонких мягких порошков до жестких грубых частиц, рН водной вытяжки 6–8. Черни стойки к действию кислот и щелочей, обладают высокой свето- и термостойкостью, укрывисты. Маслосмолемкость черней значительно ниже, чем у технического углерода, и лежит в пределах 45–75, что дает возможность получать более высоконаполненные и, следовательно, менее структурированные краски.

Наибольшее применение в художественных красках имеет жженная кость, которая легче смачивается водой и легче диспергируется, чем слоновая кость. Жженую кость получают из обезжиренных и промытых горячей водой измельченных костей молодых животных путем длительного прокаливания. Продукт прокаливания подвергают мокрому размолу, промывке сначала кислотой, затем водой и сушке.

6.3. Черные железоксидные пигменты

Природные и синтетические смешанные оксиды железа (II) и (III) (Fe_3O_4), содержащие не менее 17–18 мас. % FeO , применяются как черные пигменты. Природный минерал *магнетит* $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ содержит примеси оксидов титана (до 6%), Ni, Si, Mg и других металлов; кристаллизуется в кубической системе. Измельченный

минерал обогащают магнитной сепарацией и применяют в противокоррозионных покрытиях. Синтетический черный железоксидный пигмент также обладает ферромагнитными свойствами и отличается от природного магнетита более высокой дисперсностью (размер его частиц – 0,25–0,50 мкм), насыщенным черным с синим оттенком цветом и очень высокими пигментными свойствами. Его плотность – 4730 кг/м³, маслосмолоспособность – 28 г/100 г. При прокаливании на воздухе Fe₃O₄ окисляется в красный оксид железа (III) Fe₂O₃. Черный синтетический железоксидный пигмент применяется в грунтовых составах и покровных эмалях, воднодисперсионных и известковых красках. Особенно рекомендуется для покрытий, эксплуатируемых в условиях абразивных или кавитационных воздействий.

Черный железоксидный пигмент получают либо прокаливанием синтетического желтого железоксидного пигмента при 450°C, при котором гетит переходит в гематит α-Fe₂O₃, восстанавливаемый водородом под давлением в Fe₃O₄; либо осаждением Fe²⁺ в виде гидроксида с последующим окислением воздухом при 80–90°C в присутствии ZnCl₂ или NaNO₂, либо окислением железа ароматическими нитросоединениями. Полученный пигмент промывают, сушат и размалывают.

7. ЖЕЛТЫЕ, ОРАНЖЕВЫЕ, КРАСНЫЕ И КОРИЧНЕВЫЕ ПИГМЕНТЫ

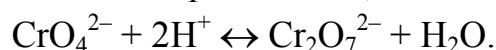
.....

Желтые, оранжевые, красные и коричневые неорганические пигменты представлены, главным образом, двумя большими группами химических соединений – хроматами металлов и оксидами железа с разной степенью гидратированности.

7.1. Крона

Нерастворимые или плохо растворимые в воде соли, в кристаллической решетке которых содержатся ионы CrO_4^{2-} , обуславливающие их цвет, получили чрезвычайное распространение в качестве неорганических пигментов. В зависимости от катиона, входящего в состав соединения, различают свинцовые, цинковые, стронциевые, бариевые и другие крона. Наиболее широкое распространение в промышленности получили свинцовые и цинковые крона.

Цвет всех хроматов определяется широкой полосой поглощения хромат-иона в коротковолновой области видимой части спектра и меняется от лимонно-желтого до красного. На цвет хроматов оказывает влияние катион, входящий в их состав, и кристаллическая структура. Это дает возможность получать крона с чрезвычайно разнообразными оттенками. Независимо от метода получения и используемого сырья хром в состав кронов входит только в виде хромат-иона, поскольку производство растворимости хроматов металлов меньше, чем соответствующих бихроматов. Тем не менее в водном растворе имеет место равновесие, зависящее от pH:



Свинцовые и цинковые крона – токсичные продукты. Особую опасность представляет наличие пыли в производственных помещениях. Тщательной очистки требуют и сточные воды, содержание Cr^{6+} в которых не должно превышать 0,1 мг/л. Основным способом очистки сточных вод от хромат-ионов является восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} с последующим осаждением хрома в виде гидроксида.

Свинцовые крона

Свинцовыми кронами называют хроматы или сульфохроматы свинца общего состава $\text{PbCrO}_4 \cdot n\text{PbSO}_4$ либо оксихромат состава $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$.

Хромат свинца, входящий в состав свинцовых кронов, обладает полиморфизмом и может кристаллизоваться в трех кристаллических модификациях – ромбической, имеющей лимонный цвет, моноклинной – желтого цвета, и тетрагональной – красного цвета. Значительное отличие по цвету тетрагональной модификации от ромбической и моноклинной объясняется тем, что две последние модификации относятся к низшей категории симметрии, а тетрагональная – к средней и для нее характерен батохромный сдвиг поглощения в видимой области спектра.

Ромбическая модификация хромата свинца метастабильна. Для ее стабилизации хромат свинца соосаждают с сульфатом. Изоструктурные сульфат и хромат свинца, проявляя изоморфизм, образуют смешанные кристаллы. Сульфат свинца, как и его хромат, полиморфен. Он кристаллизуется в моноклинной и ромбической модификациях, причем ромбическая модификация стабильна. При содержании сульфата свинца 20 мас. % и более крон кристаллизуется (при соблюдении соответствующих условий) в стабильной ромбической модификации лимонного цвета. В соответствии с этим для лимонных кронов $n = 0,2-1,0$, для желтых – $n = 0-0,1$.

Недостатком свинцовых кронов является способность их изменять цвет под действием света, причем уменьшение коэффициента отражения происходит сначала в диапазоне длин волн 640–700 нм, затем преобладает его уменьшение в диапазоне длин волн 520–640 нм, затем вновь преобладают изменения в длинноволновой области. Эти изменения оптических свойств объясняются протеканием ряда процессов. Прежде всего это окислительно-восстановительный процесс, в результате которого в поверхностных слоях кристаллической решетки происходит накопление ионов Cr^{3+} и Pb^{4+} . Этот процесс сопровождается батохромным эффектом, так как если цвет хромата обусловлен переходом с переносом заряда, т. е. переходом электрона с лиганда на ион металла в ионе CrO_4^{2-} , то появление ионов Cr^{3+} , имеющих неспаренные $3d^3$ электроны, дает возможность осуществления $d-d$ -переходов вследствие расщепления основного состояния на три уровня. Степень изменения цвета кронов зависит от применяемого пленкообразующего вещества и увеличивается с ростом способности последнего к окислению. Наибольшее изменение цвета кронов при облучении наблюдается в среде алкидных и масляных пленкообразователей.

Для повышения светостойкости рекомендуется модифицировать свинцовые крона соединениями алюминия, титана, кремния,

бария, олова, стронция, сурьмы, марганца, висмута, гафния, тория, ниобия, тантала, внедряя их в кристаллическую решетку или осаждая на поверхности в виде гидроксидов. Соединения кремния рекомендуется наносить на поверхность пигмента в виде аморфного оксида. Это, наряду с повышением светостойкости, увеличивает термическую и химическую стойкость пигмента.

Основные физико-технические свойства свинцовых кронов: плотность – 6000 кг/м³, удельная поверхность – 9,4–15,0 м²/г, рН водной вытяжки – 5,0–8,5, маслосмкость – 6–25 г/100 г, укрывистость – 40–60 г/м², термостойкость – 150–300°C.

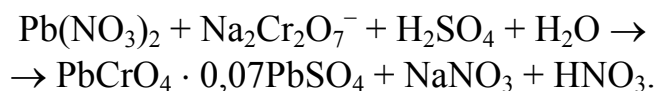
Желтые и лимонные свинцовые кроны используются для получения эмалей, грунтовок и красок как холодного, так и горячего отверждения. Они применяются также для производства полиграфических красок, окрашивания пластмасс и кожи. Оранжевый свинцовый крон используется главным образом для получения противокоррозионных грунтовок и эмалей.

Основной метод получения свинцовых кронов – осаждение пигментов из водных растворов или водных суспензий реакционноспособных соединений. Свинцосодержащими исходными растворами служат растворы нитрата, основного нитрата, основного нитрат-нитрита, ацетата и основных ацетатов свинца различной основности. Можно использовать также суспензии высокоосновного ацетата, хлороксида и высокодисперсного оксида свинца (II). Осаждение производится растворами бихромата или хромата натрия. Для получения сульфохроматов свинца в состав раствора вводят серную кислоту или сульфат натрия.

Свинцовые кроны получают также диспергированием оксида свинца (II) в воде с последующим введением в эту суспензию хромового ангидрида, азотной кислоты и сульфата натрия или серной кислоты. Известен и электрохимический способ получения с использованием в качестве осадителя хромового ангидрида и серной кислоты, а в качестве источника ионов свинца – растворяющегося свинцового анода.

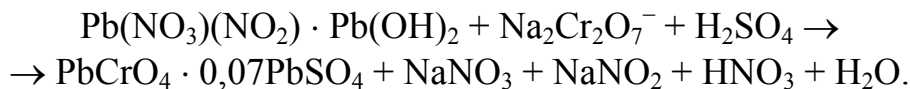
Процессы получения свинцовых кронов, чаще всего применяемые в промышленности, описываются следующими суммарными реакциями.

1. Получение желтого свинцового крона из среднего нитрата свинца:



Выделяющаяся азотная кислота связывается вводимым в состав реакционной среды карбонатом кальция. Условия: pH = 5,5–6,0, температура – 20–30°C, избыток соли свинца.

2. Получение желтого свинцового крона из основного нитрат-нитрита свинца:



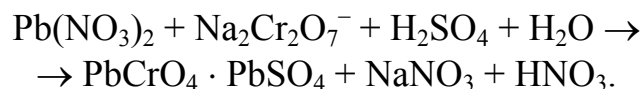
Температура – 60–70°C, pH = 5,5–6,0, избыток соли свинца.

3. Получение желтого свинцового крона из оксида свинца (II) и хромового ангидрида:

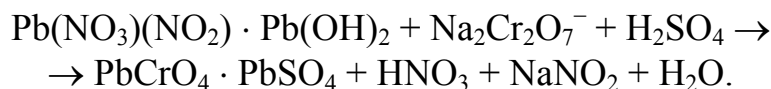


Для активации оксида свинца добавляется небольшое количество азотной кислоты.

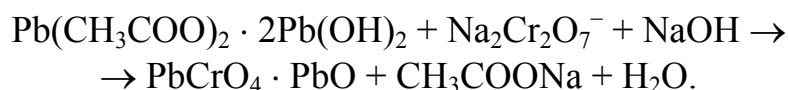
4. Получение лимонного крона из среднего нитрата свинца:



5. Получение лимонного крона из основного нитрат-нитрита свинца:



6. Получение оранжевого крона из двухосновного ацетата свинца:

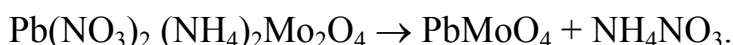
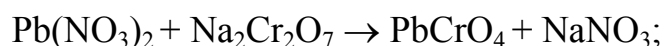
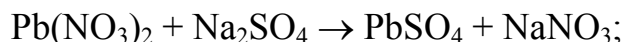


Независимо от основности используемого ацетата получение оранжевого свинцового крона, являющегося оксихроматом свинца, кристаллизующимся в тетрагональной модификации, возможно лишь при $\text{pH} \geq 9$. Процесс осаждения проводят при температуре 80–90°C.

Свинцово-молибдатный крон по химическому составу является изоморфной смесью хромата, сульфата и молибдата свинца. Красный или оранжевый цвет свинцово-молибдатного крона обусловлен наличием в его составе хромата свинца в тетрагональной кристаллической модификации. Чаще всего получают красный свинцово-молибдатный крон состава



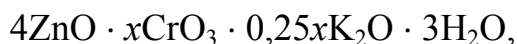
Основные физико-технические свойства свинцово-молибдатного крона: плотность – 5500 кг/м³, удельная поверхность – 12,4 м²/г, рН водной вытяжки 6,6–7,5, маслосмкость – 20–23 г/100 г, укрывистость – 20 г/м². Свинцово-молибдатный крон является сейчас практически единственным неорганическим пигментом, обладающим чистым красным цветом, и широко применяется для получения различных эмалей, типографских красок и для окрашивания пластмасс. Свинцово-молибдатный крон получают совместным осаждением хромата, сульфата и молибдата свинца:



Соосаждение с сульфатом используется для исключения образования в процессе синтеза устойчивой моноклинной модификации. Соосаждение с молибдатом необходимо для осуществления полиморфного превращения первоначальной образующейся метастабильной ромбической модификации лимонного цвета в красную тетрагональную.

Цинковые крона

Цинковые крона содержат калий и по составу соответствуют формуле



где $x = 4,0\text{--}2,5$. Цинковые крона, применяемые для противокоррозионных грунтовок по черным и цветным металлам, представляют собой основные хроматы цинка. Наиболее применимы трехосновный и четырехосновный хроматы цинка.

В настоящее время наибольшее значение имеют грунтовочные цинковые крона (триокси- и тетраоксихроматы цинка). Их основные физико-технические свойства: плотность – 3500 кг/м³, насыпной объем – 1,6–10^{–3} м³/кг, рН водной вытяжки – 6,5, маслосмкость – 20–30 г/100 г, укрывистость – 110–120 г/м².

Цинковые крона получают главным образом обработкой предварительно диспергированного в воде оксида цинка раствором бихромата калия, подкисленного серной или соляной кислотой. Получают цинковые крона также обработкой оксида цинка растворами хромового ангидрида или смесью хромового ангидрида и бихромата калия.

Хроматы цинка и калия применяются, в основном, для изготовления грунтовок, а так же эмалей и художественных красок.

Цинковые крона нельзя применять для получения водоразбавляемых лакокрасочных материалов из-за заметной растворимости в воде и высокой реакционной способности.

7.2. Железооксидные пигменты

Природные железооксидные пигменты

Минералы и породы, окраска которых обусловлена наличием в их составе оксида железа (III), издавна применяются в качестве пигментов. Цвет природных пигментов и другие физико-технические показатели обусловлены степенью гидратированности оксида, кристаллической структурой, наличием тех или иных примесей. Вследствие непостоянства состава, а следовательно, и свойств, эти пигменты постепенно заменяют синтетическими. Однако невысокая стоимость природных железо-оксидных пигментов, их атмосферо- и светостойкость, химическая инертность и нетоксичность обуславливают их довольно широкое использование и в настоящее время.

Природные железооксидные пигменты могут быть использованы для получения пигментированных лакокрасочных материалов на основе любых пленкообразователей. Они применяются для художественных и типографских красок, окрашивания пластмасс, строительных облицовочных и древесно-стружечных материалов. Важнейшие из них описаны ниже.

Железный сурик – это оксид железа (III) (75–87%) с примесями силиката алюминия и кварца. Пигмент темно-красного цвета, получаемый тонким размолотом красных железняков или прокалкой гидрогематитов, бурых железняков или болотных руд, богатых железом, с последующим измельчением.

Мумия – пигмент красно-коричневого цвета. Светлые сорта содержат 20–35% Fe_2O_3 , темные – 35–70% Fe_2O_3 . В состав мумий входят алюмосиликаты. Мумии получают обжигом болотных руд, высокожелезистых бокситов и гидрогематитов с последующим размолотом и сепарацией.

Охра – пигмент, имеющий цвет от светло-желтого до темно-желтого. Охры по химической природе представляют собой каолин (природный алюмосиликат), окрашенный гидратированными оксидами железа. В светлых охрах содержится 18–21% Fe_2O_3 , в средних – 19–27%, в золотисто-желтых и темных – 40–85%. На цвет охры значительное влияние оказывают размер частиц и

количество примесей, таких как CaO и MgO. При прокаливании охры при 500–700°C происходит дегидратация и разрушение каолиновой решетки. Пигмент приобретает красный цвет.

Умбра – коричневый пигмент, близкий по составу к охре. Коричневый цвет обусловлен наличием в составе умбры от 6 до 16% MnO_2 . Применяют для художественных и типографских красок.

Для художественных и типографских красок используется также *марганцовая коричневая*, являющаяся измельченной и обогащенной марганцовой рудой с содержанием 10–20% MnO_2 , и *кассельская коричневая*, представляющая собой бурый уголь, который содержит оксиды железа.

Железная слюдка – противокоррозионный пигмент с частицами в виде пластинок серого цвета с зеркальным – слюдяным – блеском. Содержится в отходах магнитного обогащения железных руд. В составе железной слюдки более 96% Fe_2O_3 . Пластины толщиной до 5 мкм и длиной до 60 мкм образуют в пленке черепичное перекрывание, армируют пленку, отражают лучи и задерживают проникновение газов и воды. При более тонком измельчении железная слюдка переходит в красный сурик.

Синтетические железоксидные пигменты

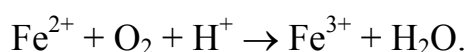
Желтый железоксидный пигмент по химической природе является гидратом оксида железа состава $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Моногидрат оксида железа (III) может кристаллизоваться в трех кристаллических модификациях: α (гетит), метастабильная β и γ (лепидокрокит). В качестве пигмента применяется, главным образом, гетит. Не растворяется в воде и уксусной кислоте. Амфотерен, легко растворяется в неорганических кислотах и заметно растворяется в горячих концентрированных растворах щелочей. Дегидратация пигмента происходит при 200°C, при этом изменяются его оптические свойства. При 220°C резко усиливается красный оттенок.

Обладает хорошими пигментными свойствами, отличается высокой укрывистостью и красящей способностью, атмосферостоек и светостоек. Может применяться для эмалей и красок на основе любых пленкообразователей, предназначенных для получения покрытий, эксплуатируемых как внутри помещений, так и в атмосферных условиях. Кроме того, используется в резиновой промышленности, а также в качестве сырья для синтеза красного железоксидного пигмента.

Обычно выпускается несколько марок желтого железоксидного пигмента, различающихся главным образом по цвету, содержанию основного вещества и по дисперсности.

Желтый железоксидный пигмент получают обычно в результате гидролиза ионов Fe^{3+} в кислой среде, которые образуются в растворе при окислении ионов Fe^{2+} кислородом воздуха.

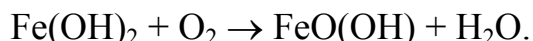
Непосредственным осаждением гидрата оксида железа (III) из растворов Fe^{3+} получить продукт, обладающий пигментными свойствами, невозможно, так как он неизбежно образуется в виде коллоидного осадка, поэтому процесс проводят в растворе солей железа (II), осуществляя гидролиз ионов Fe^{3+} , получающихся при окислении кислородом воздуха ионов Fe^{2+} :



От значения pH при осаждении зависят многие свойства получаемого пигмента, регулирование проводится путем введения аммиака или, чаще, металлического железа. В этом случае суммарная реакция образования желтого железоксидного пигмента соответствует следующему уравнению:



Для исключения образования коллоидного гидроксида железа синтез проводят в присутствии зародышей, которыми служит гидроксид железа (III), полученный окислением гидроксида железа (II), обычно осаждаемого аммиаком:

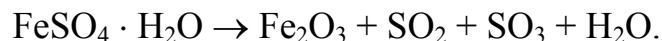


Цвет желтых железоксидных пигментов зависит от размера частиц. Пигмент с частицами менее 0,2 мкм имеет блекло-желтый цвет с зеленоватым оттенком, с частицами 0,3–0,4 мкм – ярко-желтый, с частицами 0,5–0,8 мкм – желтый с наивысшей красящей способностью. Пигмент с частицами более 2 мкм имеет темно-желтый цвет с красноватым оттенком.

По химическому составу *красный железоксидный пигмент* – это оксид железа (III) гексагональной структуры (гематит). Светостоек и атмосферостоек. Применяется для получения грунтовок, эмалей и красок на основе любых пленкообразователей. Используется для окрашивания резины, пластмасс, древесно-стружечных материалов. Цвет пигмента в зависимости от размера частиц

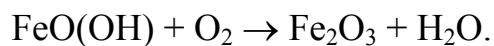
изменяется от оранжево-красного до пурпурного. Размер частиц оранжево-красного пигмента – 0,2–0,4 мкм, красного – 0,4–0,6 мкм, малиново-красного – 1,0–1,5 мкм, пурпурного – 2–3 мкм.

Красный железоксидный пигмент получают чаще всего термическим разложением железного купороса с предварительной его дегидратацией до одноводного сульфата, иначе происходит спекание конечного продукта:



При температуре 700–725°C получается красно-оранжевый пигмент, при 730–780°C – красный, при 850°C – пурпурно-фиолетовый.

Получают красный железоксидный пигмент и дегидратацией желтого:



Используется для получения красного железоксидного пигмента также и осадочный способ, аналогичный способу получения желтого.

8. СИНИЕ И ЗЕЛЕННЫЕ ПИГМЕНТЫ

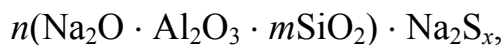
В эту цветовую группу декоративно-защитных неорганических пигментов входят ультрамарин, железная лазурь («милори»), оксид и гидроксид хрома и смешанные зелени разных оттенков, представляющие собой механические смеси синих и желтых пигментов. Ранее применявшиеся зеленые пигменты медянка (основной ацетат меди) и основные медно-мышьяковые зелени вследствие их высокой токсичности не производятся.

Кобальтовые пигменты – синие $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, CoSnO_4 (церулеум), зеленые $\text{CoO} \cdot n\text{ZnO}$ и фиолетовые $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ – ввиду их высокой стоимости применяют только для художественных красок. Синие титанаты кобальта $n\text{CoO} \cdot m\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и зеленые титанаты хрома $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ в широком масштабе не вырабатываются. Их используют для термостойких и художественных красок. Ограниченное применение находят малоукрывистые марганцовые голубые и фиолетовые пигменты – изоморфные смеси манганата, сульфата и оксида бария $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2 \cdot n\text{BaSO}_4 \cdot \text{BaO}$. Неорганические синие и зеленые пигменты постепенно вытесняются высококачественными органическими фталоцианиновыми пигментами.

8.1. Ультрамарин

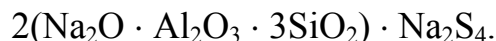
Ультрамарин представляет собой синтетический алюмосиликат натрия с включением полисульфидов натрия.

Ультрамарин может быть белым, зеленым, синим, фиолетовым и красным. Все пигменты имеют одинаковую кристаллическую решетку и отвечают общей формуле



где $n = 2-3$; $m = 2-3$; $x = 1-5$.

Цветовая характеристика зависит от полисульфидов натрия. Практически наиболее интересен высококремнистый и многосернистый продукт насыщенного синего цвета состава



Ультрамарин противокоррозионными свойствами не обладает, малоукрывист, термо- и светостоек, но фотоактивен и может вызывать меление покрытий, поэтому непригоден для атмосферо-

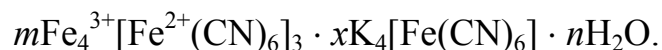
стойких покрытий. Устойчив к щелочам, но разрушается кислотами с выделением сероводорода. Безвреден. Широко применяется для подсинивания – устранения желтого оттенка белых лакокрасочных покрытий, строительных материалов, пластмасс, текстиля, бумаги, сахара и других материалов. Основное количество ультрамарина расходуется при получении строительных материалов (33%), пластмасс (23%), различных красок (32%).

Красящая способность ультрамарина зависит от дисперсности. С уменьшением среднего размера частиц с 2,5 до 0,2 мкм красящая способность удваивается. В зависимости от назначения выпускаются различные марки ультрамарина с размером частиц от 0,2 до 40,0 мкм.

Процесс производства ультрамарина осуществляется термическим способом в две стадии. Тонкоизмельченную шихту, состоящую из алюмосиликата-каолина $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, аморфного диоксида кремния (инфузорной земли), соды, серы, кокса или битума брикетируют и подвергают восстановительному обжигу без доступа воздуха. Вначале при температуре 450°C образуются полисульфиды и удаляется вода, затем при 780–800°C получается промежуточный продукт – зеленый ультрамарин, имеющий примерный состав: $\text{Na}_8\text{Al}_4\text{Si}_6\text{S}_4\text{O}_{24}$. На второй стадии окислительного обжига при доступе воздуха и температуре 450°C происходит удаление избытка серы и превращение зеленого ультрамарина в синий. Процесс ведут последовательно в двух вращающихся барабанных печах непрерывного действия. Обожженный полуфабрикат подвергают мокрому размолу, отмывают от водорастворимых солей, сепарируют и сушат.

8.2. Железная лазурь

Железная лазурь представляет собой смешанный ферроцианид железа (III) и щелочного металла (K, Na) или NH_4 :



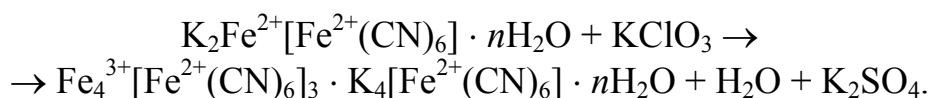
В зависимости от условий осаждения и последующей обработки получают пигменты разного состава и свойств. В практике используют лазурь темную, среднюю и светлую. Темная лазурь жесткая, трудно смачивается и диспергируется, в накрасках лессирует и, всплывая, дает зеркальное отражение желто-красных лучей («бронзирует»). Железная лазурь в воде не растворяется, неядовита, обладает высокой красящей способностью, светостойкостью и атмосфе-

ростойкостью. Устойчива к нагреванию до 180°C, но с повышением температуры разлагается, при 280°C – мгновенно, с выделением Fe₂O₃, NH₃ и ядовитого циановодорода. Обладает стойкостью к кислотам, но легко разлагается даже самыми слабыми щелочами, превращаясь в ферроцианид калия и гидроксид железа грязно-желтого цвета (ржавчину). Железная лазурь находит широкое применение для изготовления различных красок, эмалей, смешанных зеленей.

Синтез железной лазури осуществляют осаждением из растворов ферроцианида калия и сульфата железа в кислой среде так называемого белого теста:



Полученное «белое тесто» окисляют кислородом воздуха, бихроматом калия или хлоратом калия (бертолетовой солью):

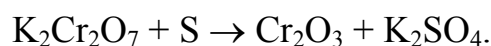


Для получения более ценной светлой лазури белое тесто, не отделяя от маточного раствора, длительное время кипятят в кислой среде, добавляя соляную кислоту. При этом происходит рост кристаллов от 0,01 до 0,20–0,40 мкм. После окисления осадок лазури многократно промывают от водорастворимых солей и кислот, сушат или отбивают воду, добавляя ПАВ. Без добавки ПАВ (флокулянтов) железная лазурь очень плохо отфильтровывается. При сушке происходит фазовое срастание частиц тем больше, чем меньше их размеры, поэтому железную лазурь очень трудно диспергировать.

8.3. Оксид и гидроксид хрома

Пигментный *оксид хрома*, содержащий 99,5% Cr₂O₃, оливково-зеленого цвета, отличается очень высокой атмосферо-, свето- и термостойкостью, стойкостью к кислотам и щелочам, совместим со всеми пигментами и пленкообразователями. Высокоукрывист, но абразивен и трудно диспергируется. Применяется обычно с наполнителями для любых видов красок и эмалей, особенно для термостойких и маскировочных красок.

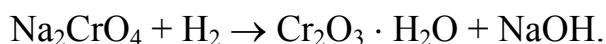
Пигментный оксид хрома получают термическим способом, восстанавливая дихромат калия серой, углеродом или хлоридом аммония при 800–900°C по реакции



Полученный продукт имеет тусклый зеленый цвет. По гидроксидному способу хроматы и бихроматы калия или натрия в водных растворах восстанавливают органическими веществами в автоклаве под давлением 2,0–2,5 МПа при температуре 130–150°C. Гидроксид хрома отфильтровывают, промывают и прокаливают во вращающихся барабанных печах. При 600°C получают высокодисперсный темно-зеленый продукт; при 900°C он приобретает оптимальные размеры частиц, высокие пигментные свойства и яркий зеленый цвет. Полученные по любому способу продукты промывают, сушат и измельчают.

Изумрудная зелень – гидроксид хрома – имеет состав $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 1,5\text{--}2,5$, отличается красивым светло-изумрудно-зеленым цветом. Большая часть воды адсорбционная и может быть удалена, но 1/3 воды является гидратной и ее удаление при 200°C приводит к изменению цвета на темно-оливковый. Изумрудная зелень светостойкая и атмосферостойкая, устойчива к слабым кислотам и щелочам. Известны два вида изумрудной зелени: α -форма – аморфная с крупными прозрачными частицами размером 1–10 мкм, неукрывистая (лессирующая), и кристаллическая γ -форма, укывистая, высокодисперсная, при 320°C переходящая в α -форму.

Аморфную изумрудную зелень получают, прокаливая бихромат калия с борной кислотой при 550–600°C, кристаллическую – восстановлением хроматов в растворах химическими восстановителями при давлении 200–300 МПа и температуре 350°C или восстановлением хроматов водородом при давлении 105 МПа и температуре 300°C по реакции



Полученные продукты промывают, сушат и размалывают.

8.4. Смешанные зеленые пигменты

Механически смешанные или совместно осажденные желтые с синими пигменты (в зарубежной литературе их часто называют «зеленые крона») вследствие субтрактивного смешения цветов имеют зеленую окраску. Используя различные желтые пигменты и меняя соотношение желтых и синих пигментов, получают широкую гамму насыщенных тонов и оттенков от светло-салатных до темно-оливковых.

Наиболее широкое применение во всех видах красок, кроме водоразбавляемых и строительных по штукатурке, имеют смеси

свинцовых кронов с железной лазурью. Светлые зелени содержат 3–15 мас. %, темные – 18–25 мас. % железной лазури. Используются цинковые крона, железооксидные и другие желтые пигменты. Вместо железной лазури применяют фталоцианиновый синий, что позволяет использовать зелени в щелочных средах.

Атмосферо-, свето- и термостойкость, а также противокоррозионные свойства зависят от свойств взятых для смесей пигментов. Укрывистость смешанных зеленых пигментов очень велика (7–15 г/м²), красящая способность также высокая, поэтому они часто используются в смеси с 25, 50 и 75 мас. % белых наполнителей.

Недостатком смешанных зеленей является их склонность к расслоению в эмалях и сырых пленках. Менее плотные и плохо смачиваемые синие пигменты мигрируют – всплывают вследствие флотации, тяжелые свинцовые крона оседают. Для устранения расслаивания вводят ПАВ – стеарат кальция или силиконовые масла.

Существуют три способа производства смешанных зеленей:

1) механическое смешение сухих пигментов и наполнителей и совместное их измельчение;

2) смешение водных суспензий промытых пигментов с последующим совместным фильтрованием, сушкой и измельчением;

3) осаждение – синтез свинцового крона в свежесозданной окисленной, но еще не промытой суспензии железной лазури; при этом получается легкодиспергируемый пигмент с высокими физико-техническими свойствами. Аналогично первому и второму способам получают смешанные зелени на основе суспензии фталоцианинового пигмента.

Цинковые зелени светло-зеленого цвета с железной лазурью постепенно темнеют вследствие разложения железной лазури под влиянием слабощелочных гидратов оксида цинка.

9. ОРГАНИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ

.....

9.1. Общая характеристика и классификация

Органические пигменты, в отличие от неорганических, не обладают защитными свойствами, они являются чисто декоративными пигментами. Яркие, чистые, насыщенные цвета органических пигментов позволяют получать широкую гамму расцветок, которую невозможно создать, используя неорганические пигменты. Органические пигменты отличаются очень высокой красящей способностью, многие из них прозрачны (лессируют). Их красящая способность обусловлена преимущественно поглощением, а не рассеянием света, поэтому органические пигменты в основном применяют в смесях с укрывистыми белыми неорганическими пигментами и наполнителями, а иногда для подцветки и с цветными.

Органические пигменты по своей природе высокодисперсны, их первичные частицы имеют размер 0,005–0,100 мкм ($S_{\text{уд}} = 50\text{--}100 \text{ м}^2/\text{г}$), но они всегда прочно агрегированы и поэтому трудно поддаются диспергированию. Плотность органических пигментов небольшая (1500–1800 кг/м³), насыпной объем и маслосъемность высокие. Они гидрофобны, в воде практически не диспергируются и теряют яркость тона – тускнеют. Этот недостаток при необходимости устраняют, гидрофилизируя поверхность, например сульфированием.

Многие органические пигменты имеют склонность к *миграции* – всплыванию в красках и неотвержденных пленках, что вызывает неравномерность окраски, а также переход на другие контактирующие с покрытием материалы – «пачкание». Миграцию подавляют модифицированием поверхности пигментов кремнийорганическими ПАВ.

Основным препятствием к широкому использованию органических пигментов в лакокрасочных материалах в недавнем прошлом была их недостаточная светостойкость (светопрочность). Под влиянием УФ-лучей, особенно в присутствии оксида цинка и диоксида титана, обладающих фотоактивностью, органические пигменты быстро теряли свою окраску – выцветали. Наряду с низкой светостойкостью они имели и недостаточную термостойкость, что препятствовало применению их в лакокрасочных материалах горячего отверждения.

Эти недостатки преодолены получением новых полициклических соединений с повышенной молекулярной массой и определенных кристаллических форм (хинакридоновые, диоксазиновые и др.), а также комплексных соединений, содержащих металлы. Высокая стоимость новых видов свето- и термостойких органических пигментов, обусловленная многостадийностью и сложностью их синтеза и специальной обработки, окупается малым их расходом, обусловленным высокой красящей способностью, а также повышенным сроком службы покрытий при использовании органических пигментов в смеси с неорганическими. Свето- и атмосферостойкость органических пигментов и их миграционную стойкость оценивают в баллах от 1 до 8 по соответствующим ГОСТ (табл. 2).

Таблица 2

Физико-технические свойства некоторых органических пигментов

Пигмент	Плотность, кг/м ³	Насыпной объем, $V_{\text{нас}} \cdot 10^3$, м ³ /кг	Удельная поверхность, м ² /г	Маслоемкость, г/100 г	Укрывистость, г/м ²	Светостойкость, балл
<i>Азопигменты</i>						
Желтый прочный 3	1400	3,1	16	62	20	4
Желтый светопропрочный	1400	7,3	14	66	50	4–6
Алый Ж	1550	4,7	13	50	18	2–3
Красный С	1440	3,2	18	96	11	2–3
<i>Диазопигменты</i>						
Желтый кроющий О	1210	2,9	33	60	30	7–8
<i>Фталоцианиновые</i>						
Голубой 23У	1540	5,3	60	56	11	7–8
Зеленый	2020	2,3	35	46	17	8
<i>Полициклические</i>						
Ярко-оранжевый антрахиноновый	1730	4,5	45	80	25	7
Синий антрахиноновый	1560	3,2	46	120	10	7–8
Красно-фиолетовый периленовый	2160	2,2	46	76	8	7

Строгой общепринятой классификации органических пигментов не существует. По химическому составу органические пигменты разделяют на классы: азопигменты и азолаки, фталоциани-

новые, полициклические, лаки основные (трифенилметановые) и др. Согласно технической классификации различают: собственно *органические пигменты* – это окрашенные органические соединения, не растворимые в воде, растворителях, пластификаторах и пленкообразователях, и *осажденные* – это растворимые красители, переведенные в нерастворимые соли или комплексные соединения. Такие осажденные органические пигменты называют красочными или пигментными «лаками». Это устаревшее и не очень хорошее название не следует смешивать с общепринятым понятием о лаках как растворах пленкообразующих веществ. Осажденные пигменты бывают трех типов:

1) *красочные лаки* (тонеры – англ.; фарблаки – нем.) – водорастворимые кислотные соединения, переведенные в нерастворимые соли поливалентных металлов, или основные соединения, переведенные в нерастворимые соли фосфорной, кремниевой и других кислот;

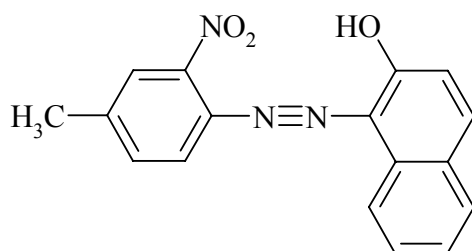
2) *кранплаки* – комплексные соединения антрахинонов (ализарина) с ионами Ca, Al, Fe, Sn, Cr и других металлов;

3) *прочные красочные лаки* (фастели – англ.; фанали – нем.) – соли основных красителей (трифенилметановых) со сложными фосфорно-вольфрамо-молибденовыми гетерополикидлотами.

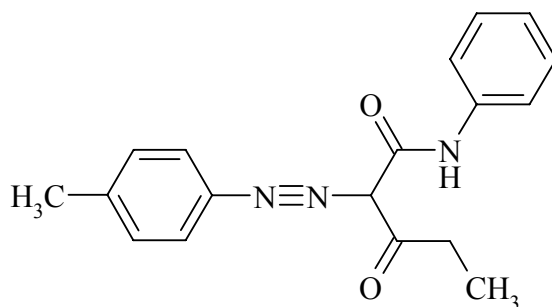
9.2. Азопигменты

Основой этого чрезвычайно обширного класса азокрасителей, пигментов и пигментных лаков является хромофорная азогруппа $-N=N-$, связанная с ароматическими или гетероциклическими радикалами. Цвет зависит от состава, строения и наличия других хромофорных $-NO_2$, $=CO$, $-CN$, $-C=C-$ и ауксохромных $-OH$, $-NH_2$ групп в молекулах азопигментов. Они отличаются большой яркостью тонов и высокой красящей способностью, но только удовлетворительной (2–4 балла) светостойкостью, малостойки к растворителям, миграционноспособны (2–3 балла). Находят применение для неответственных покрытий холодного отверждения. Оптимальные цветовые показатели достигаются при размере частиц 0,1–0,4 мкм. Поскольку эти органические пигменты дешевы и обладают высокой красящей способностью, добиваться высокой дисперсности экономически нецелесообразно, обычно применяют пигменты с размером частиц 2–5 мкм, добавляя наполнители.

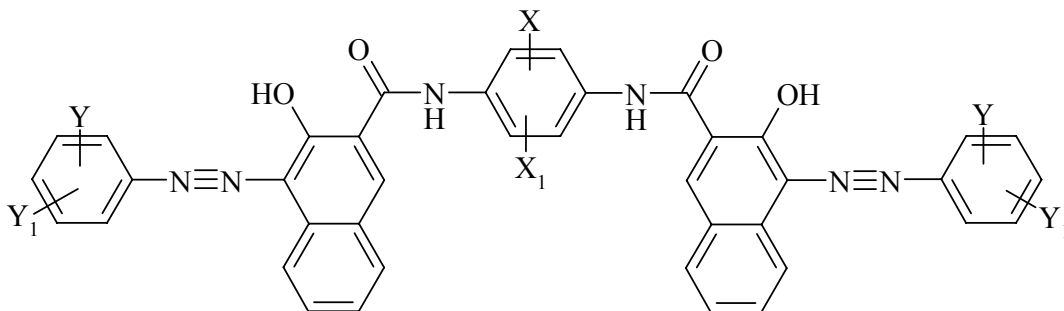
Типичным примером является азопигмент алый:



Увеличение размера молекул улучшает светостойкость азопигментов (до 4–6 баллов). Широкое применение находит желтый 3 (ганза) – относительно светопроочный азопигмент:



Еще большей светопроочностью (7–8 баллов) обладают конденсационные диазопигменты с молекулярной массой порядка 1000. Эти азопигменты (хромофталы) дороги, но имеют хорошую свето-, атмосферо- и термостойкость. Они устойчивы к миграции и действию кислот и щелочей. Структура конденсационных диазопигментов представлена на примере красного пигмента:



где X, X₁, Y, Y₁ = CH₃, Cl, OCH₃.

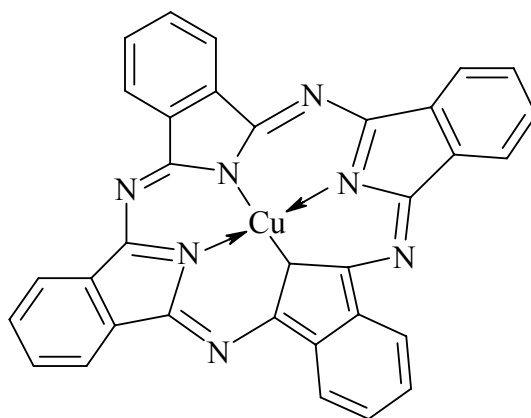
На основе азокрасителей и азопигментов выпускаются осажденные азолаки.

9.3. Фталоцианиновые пигменты

Синие и зеленые фталоцианиновые пигменты отличаются превосходными пигментными свойствами.

Фталоцианиновый голубой (гелиоген, моностраль) имеет укрывистость 4–5 г/м², по красящей способности в 2–3 раза превосходит железную лазурь, термостоек до 200°C, светостоек, устойчив к кислотам и щелочам, алифатическим растворителям и всем видам пленкообразователей. Лишь в ароматических растворителях может перекристаллизовываться с изменением формы и ростом кристаллов. Недостатком является также склонность к флокуляции и бронзированию. Миграционная стойкость 5 баллов.

Высокая химическая стойкость обусловлена химическим строением. Молекулы фталоцианиновых пигментов состоят из четырех остатков изоиндола, которые образуют замкнутое 16-членное кольцо. Расположенный в центре молекулы атом меди, связанный ковалентными и координационными связями с атомами азота, оказывает стабилизирующее действие на всю молекулу:



Известны аналогичные соединения с другими металлами и совсем без атома металла, но они практического значения для лакокрасочных материалов не имеют.

Почти строго квадратные плоские молекулы со стороной квадрата 1,4 нм и толщиной 0,34 нм наслаиваются друг на друга в пачки, которые, соединяясь, образуют кристаллы моноклинной системы. В штабелях плоские молекулы располагаются не под прямым углом к оси волокна, а под углами наклона 26,5 или 44,8°, образуя полиморфные α- и β-модификации. Центральный атом меди в кристаллах β-формы обладает октаэдрической координацией с выше- и нижележащими молекулами, поэтому межмолекулярное взаимодействие сильнее, а следовательно, и стабильность выше.

Связанные между собой игольчатые кристаллы образуют агрегаты и агломераты.

Максимальную красящую способность имеют частицы размером 0,08 мкм (по большей оси), рост кристаллов до 0,5 мкм, сопровождающий переход α -формы в β -форму, заметно снижает красящую способность и изменяет оттенок от красноватого к зеленоватому.

Интересно, что для пигментов этой группы характерно так называемое «геометрическое модифицирование». Дело в том, что по адсорбционным свойствам грани игольчатых кристаллов неравноценны. Базовые – торцовые – плоскости, на которых открыта вся молекула с легко поляризуемыми атомами меди и азота, составляет всего лишь около 6% всей поверхности частиц. На этих плоскостях и происходит активное взаимодействие с пленкообразователями. Грани, параллельные главной оси, состоят из слабополярных атомов Н, N и С. Они составляют более 90% поверхности и определяют ее гидрофобность. Лишь π -связи ароматических колец и атомы азота придают способность к физической адсорбции.

Поэтому при механическом измельчении у частиц с короткими иглами возрастает доля базовых адсорбционно-активных частей поверхности, что вызывает повышение вязкости красочных систем и возможность флокуляции. Для подрачивания коротких игл рекомендуют проводить термовакуумную обработку кристаллов в среде ароматических растворителей. Такое «геометрическое модифицирование» уменьшает полидисперсность и улучшает диспергируемость и реологические свойства пигментированных материалов.

Диспергирование пигмента облегчается в присутствии низкомолекулярных ароматических веществ. Для усиления связи с пленкообразователями и снижения флокуляции дисперсий неполярную поверхность кристаллов химически модифицируют: окисляют пероксидом водорода или сульфатируют. При высоком содержании сульфогрупп пигмент становится полярным и даже может перейти в растворимый в воде краситель.

Фталоцианиновые пигменты получают из доступного и дешевого сырья – мочевины, фталевого ангидрида или фталимида и хлорида меди (I). Синтез проводится разными способами: термическим запеканием сырья в присутствии борной кислоты, конденсацией в среде трихлорбензола или через промежуточное образование фталонитрила. Во всех способах получают сырой продукт β -формы с плохими пигментными свойствами. Его переосаждают из раствора в концентрированной серной кислоте, промывают и сушат, при этом он переходит в α -форму. При размалывании

с большим количеством NaCl в присутствии ароматических растворителей пигмент снова переходит в β -форму, сохраняя при этом высокую дисперсность.

В настоящее время практическое применение имеют лишь три вида фталоцианиновых голубых пигментов.

1. α -Модификация красноватого оттенка. Пигмент неустойчив – обладает склонностью к росту кристаллов и снижению красящей способности. Применяется в лакокрасочных материалах, не содержащих ароматических растворителей.

2. α -Модификация зеленоватого оттенка (марки 23У). Пигмент устойчивый, содержит 2–5% хлора. Используется в различных лакокрасочных материалах, обеспечивает хорошие реологические свойства красок, но склонен к флокуляции.

3. β -Модификация зеленоватого оттенка (марки Б43У) с кристаллами игольчатой формы. Пигмент стоек к ароматическим растворителям и не склонен к флокуляции.

Зеленый фталоцианиновый пигмент, в отличие от голубого, содержит в молекуле 14–15 атомов хлора, замещающих атомы водорода на наружных гранях кристаллов, что придает поверхности некоторую гидрофильность. Ярко-зеленый пигмент имеет только β -форму. Отличается исключительно высокой стойкостью к любым воздействиям, но имеет меньшую красящую способность, чем голубой. Стойкость к миграции 5 баллов.

Получают зеленый фталоцианиновый пигмент хлорированием голубого в расплаве смеси $AlCl_3$ и NaCl при 165–200°C. Замена части атомов хлора на бром позволяет получать зеленый пигмент с сильно желтым оттенком.

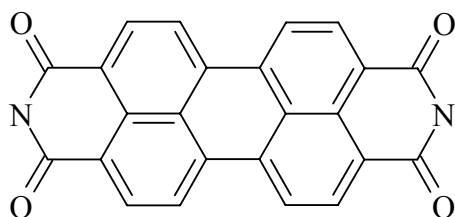
Фталоцианиновые пигменты универсальны, они пригодны для окрашивания любых полимерных материалов. Исключительная стойкость и относительно низкая стоимость обеспечивают им широкое применение и тенденцию к вытеснению других синих и зеленых пигментов.

9.4. Полициклические пигменты

Широкой цветовой гаммой от желто-зеленых, красных до фиолетовых обладают различные полиморфные кристаллические полициклические пигменты, относящиеся к периленовым, антрахиноновым, хинакридоновым, диоксазиновым и тиюиндигоидным соединениям. Эти органические пигменты отличаются очень

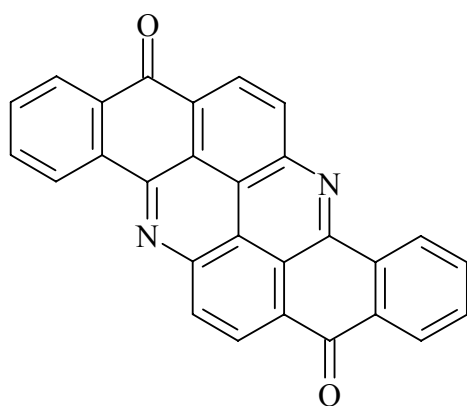
высокой красящей способностью и, следовательно, малым расходом, высокой светостойкостью (7–8 баллов) и термостойкостью, стойкостью к миграции (кроме тиюиндигоидных). Пригодны для лакокрасочных материалов горячего отверждения, порошковых красок, высококачественных автомобильных эмалей. Применяются для подцветки неорганических пигментов.

Периленовые пигменты. Являются производными желтого периленна:

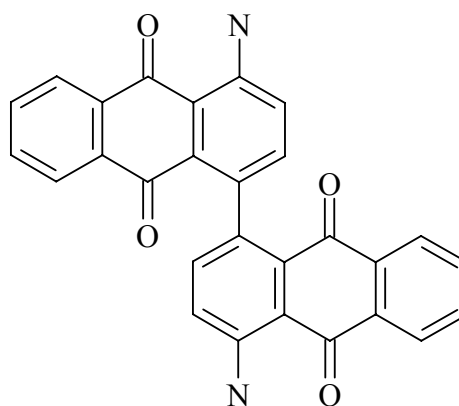


Заменяя водород в NH-группе на группу CH_3 , получают пигмент бордовый, на группу $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ – ярко-красный.

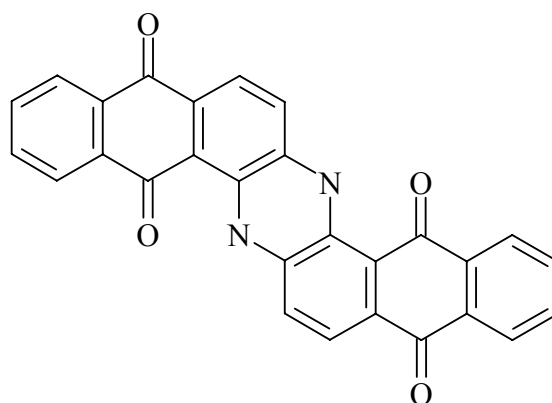
Антрахиноновые пигменты. Полициклические производные антрахинона – дают высококачественные пигменты различных цветов:



желтый



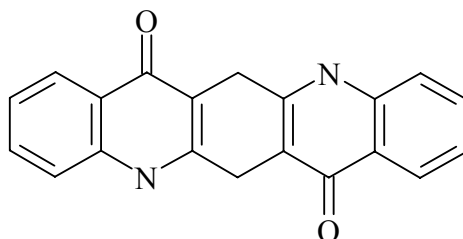
красный



синий

Все они чрезвычайно устойчивы. Молекулы антрахинонов, подобно другим полициклическим соединениям, плотно упакованы в моноклинных призматических кристаллах в виде пакетов, расположенных под углом 130° друг к другу. Теоретически оптимальный размер частиц для антрахинонового красного – 0,15 мкм.

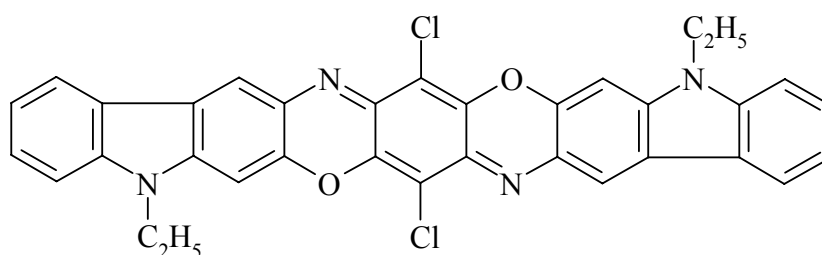
Хинакридоновые пигменты. Транс-хинакридон линейного строения



существует в трех кристаллических модификациях α , β , γ : α -форма – синевато-розовый, применения не имеет, так как мало устойчив к действию света и растворителей; β -форма – фиолетовый, переосажденный из растворов в серной кислоте; γ -форма – розовый.

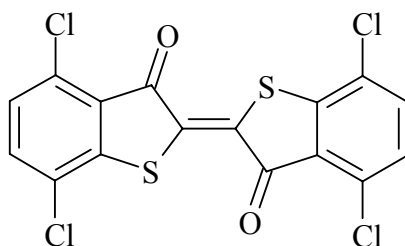
Хорошими пигментами являются и замещенные хинакридоны: 4,11-дихлорхинакридон – алого цвета, устойчив в разбеле даже при эксплуатации покрытий в условиях тропического климата; 2,9-диметилхинакридон β -формы – красно-фиолетового цвета и γ -формы – розового цвета; хинакридонхинон – коричневого цвета. Высокие пигментные свойства продукты приобретают после сверхтонкого измельчения.

Диоксазиновые пигменты. Известны желтого, голубого, красного и фиолетового цветов. Фиолетовый пигмент



отличается чистым цветом, хорошей светостойкостью, исключительно высокой красящей способностью, в 8–10 раз превышающей красящую способность многих органических пигментов. Он применяется для подцветки черных и белых эмалей горячей сушки.

Тиоиндигоидные пигменты. Применение находит красно-фиолетовый пигмент:

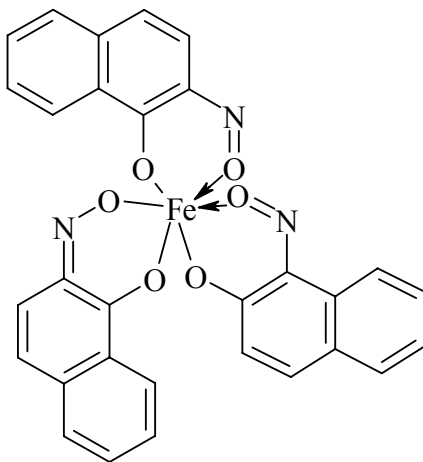


Этот термостойкий пигмент используют совместно с красными железооксидными пигментами и получают широкую гамму оттенков полных и разбеленных тонов для покрытий горячего отверждения.

9.5. Органические пигменты других классов

Пигмент глубоко-черный анилиновый. Это дешевый пигмент, стойкий к любым воздействиям. Получают окислением анилина бихроматом натрия в присутствии серной кислоты и сульфата меди. Точное химическое строение не установлено. В составе пигмента около 21% Cr_2O_3 . Применяется для подцветки и получения черных эмалей.

Нитрозопигмент зеленый. Относится к комплексным соединениям нитрозо- β -нафтола с железом:

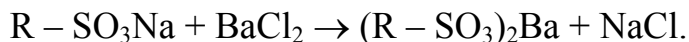


Этот дешевый и светопрочный пигмент (4–5 баллов) устойчив к миграции, применяется для пигментирования лакокрасочных материалов холодного отверждения.

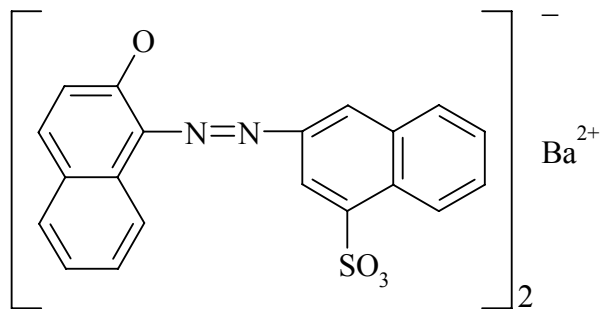
Наряду с нерастворимыми пигментами для изготовления прозрачных, например нитрацеллюлозных, лаков находят применение спирто- и жирорастворимые красители.

9.6. Осажденные органические пигменты

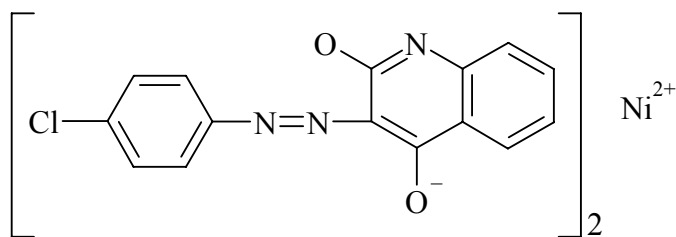
Красочные лаки. Получают осаждением водорастворимых кислотных $R-SO_3^-$ или основных $R-NH_2^+$ красителей в виде нерастворимых солей, например:



Осаждение проводят солями Ba, Ca, Mn, Al, как правило, в присутствии наполнителей (мела, шпата и др.):

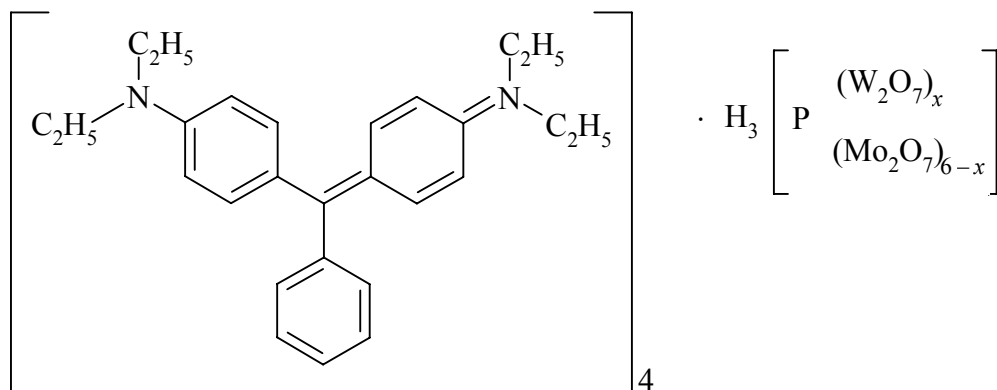


Красочные лаки по атмосферо- и светостойкости (1–2 балла) уступают исходным азокрасителям, но более стойки к нагреванию и действию растворителей. Находят ограниченное применение для ярких красок кратковременного назначения (например, афиш) и дешевых эмалей для внутренних работ. Комплексные соединения азокрасителей с металлами, в отличие от азокрасителей осажденных в виде солей, характеризуются высокой светостойкостью (6–7 баллов), например пигмент желтый никелевый 123:



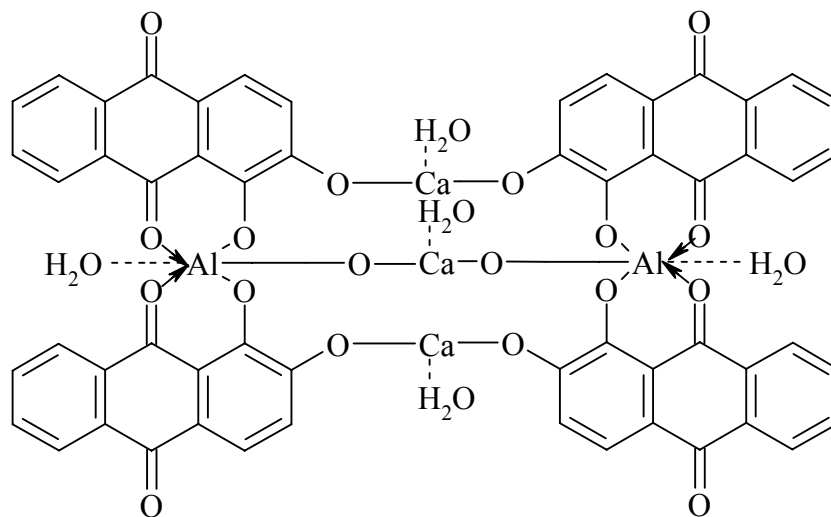
Прочные красочные лаки (фаналевые). Получают осаждением основных красителей трифенилметанового ряда смешанными фосфорно-вольфрамо-молибденовыми гетерополикислотами. Эти кислоты являются производными гипотетической фосфорной кислоты H_7PO_6 , в которой кислород замещен оксидами вольфрама W_2O_7 и молибдена Mo_2O_7 в разных соотношениях. Для осаждения используют основные трифенилметановые красители: метилвиолет – фиолетового цвета; метиленовый голубой – синего цвета;

родамин – красный, малахитовый и ярко-зеленый. Например, лак прочный ярко-зеленый имеет строение:



Основные прочные красочные лаки отличаются яркостью цвета, высокой красящей способностью и достаточно хорошей светостойкостью (6–7 баллов). Применяются для полиграфических красок.

Крапплаки. Комплексные соединения ализарина (гидроксиантрахинона) с катионами Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{4+} называют крапплаками. Эти высокоинтенсивные лессирующие дешевые пигменты, термостойкие до 150°C , находят применение в нитрат-целлюлозных эмалях и полиграфических красках. Применяются всегда с наполнителями: гидроксидом алюминия, фосфитом кальция, мелом и др. Наиболее известен крапплак малиново-красный алюминиево-кальциевый ализариновый:



Вследствие насыщения всех координационных связей он достаточно прочен. Продукт имеет высокую дисперсность – размер его частиц $0,1 \text{ мкм}$, $S_{\text{вд}} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$. Заменяя ион Al^{3+} ионом Fe^{3+} , получают крапплак фиолетовый, ионом Cr^{3+} – коричневый.

10. ПИГМЕНТЫ ЦЕЛЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ

10.1. Противокоррозионные пигменты

К группе противокоррозионных относят пигменты, понижающие интенсивность коррозионного процесса на границе металл – покрытие как сами по себе, так и за счет уменьшения диффузии коррозионных агентов из окружающей среды к подложке.

Способность пигментов тормозить коррозионный процесс на границе металл – покрытие обусловлено торможением анодного, катодного или одновременно обоих процессов электрохимической коррозии. Торможение коррозионного процесса достигается за счет либо замедления электродных процессов, либо образования пассивных пленок фазового или адсорбционного характера. В последнем, наиболее часто встречающемся, случае образующаяся пленка уменьшает энергию Гиббса системы металл – покрытие и затрудняет ионизацию металла, т. е. переход атомов из кристаллической решетки в раствор электролита.

Пигменты – ингибиторы анодного процесса замедляют процесс ионизации металла. Они способны выделять ионы, которые образуют на поверхности анодных участков пассивирующие пленки, изолирующие поверхность. Образование пассивирующей пленки происходит в результате адсорбции ионов, выделяемых пигментом, или их взаимодействия с ионами металла. К такого рода пигментам относятся хроматы, фосфаты, свинцовый сурик, ферриты.

Пигменты – ингибиторы катодного процесса тормозят его за счет уменьшения диффузии окислителя, воды и протонов и подавления процесса их восстановления. Наиболее часто на практике это достигается путем повышения рН на границе пленка – подложка, в результате чего происходит образование плотных слоев нерастворимых солей и уменьшение площади катодных участков. К ингибиторам катодного процесса относятся пигменты с основными свойствами (имеющие соответствующее значение рН водной вытяжки) – крона, цинковые и свинцовые белила, карбонаты.

Чаще всего противокоррозионные пигменты являются ингибиторами как катодного, так и анодного процессов электрохимической коррозии.

В некоторых случаях предотвращение коррозии металлов с помощью лакокрасочных покрытий осуществляется с использованием принципа катодной защиты – путем введения в покрытие соответствующих пигментов – протекторов. Электрохимический потенциал пигментов протекторного действия ниже, чем железа, поэтому в электрохимической паре, возникающей в процессе эксплуатации покрытия, такой пигмент выполняет роль анода, а поверхность металла – катода. В результате этого в процессе эксплуатации покрытия анод, т. е. частицы пигмента, будет растворяться (корродировать), а поверхность металлической подложки – пассивироваться.

К противокоррозионным пигментам относятся: 1) хроматы (крона); 2) свинецсодержащие пигменты – свинцовые белила, оксиды свинца, плюмбаты кальция и бария, цианамид свинца, силикохромат свинца; 3) фосфаты цинка, хрома, алюминия, кальция, магния, бария; 4) порошки металлов – цинка, свинца, алюминия, магния, титана, нержавеющей стали; 5) ферриты цинка и кальция, фосфиты и фосфиды цинка, железа и других металлов, бораты, молибдаты, силициды, станнаты и другие соли, составляющие группу перспективных пигментов противокоррозионного назначения.

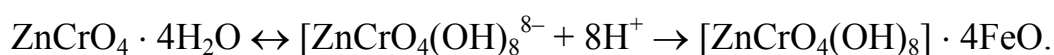
Одним из основных свойств противокоррозионного пигмента, определяющих его действие, является растворимость в воде и рН водной вытяжки, так как от этих показателей зависит способность пигмента генерировать в покрытии ионы, обеспечивающие перевод металла подложки в пассивное состояние. Высокие значения рН водной вытяжки свидетельствуют о способности пигмента ингибировать катодный процесс. Более высокая водорастворимость обеспечивает противокоррозионное действие покрытия в начальный период его эксплуатации. Малорастворимые пигменты способствуют сохранению противокоррозионного действия покрытия при его длительной эксплуатации. Поэтому на практике, как правило, используют смеси противокоррозионных пигментов разной растворимости.

Одним из первых противокоррозионных пигментов был свинцовый сурик. Однако вследствие высокой токсичности его применение было ограничено. В качестве противокоррозионных пигментов стали использовать менее токсичные соединения свинца и хроматы металлов. В последнее время, в связи с повышением требований к чистоте промышленных сточных вод, воздуха в рабочей зоне окрасочных участков и выбросов в атмосферу, выпуск лакокрасочных материалов, пигментированных хроматами, также

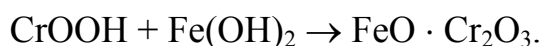
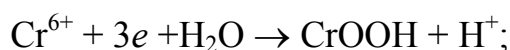
сокращается. Более приемлемыми как в экологическом, так и экономическом отношении являются противокоррозионные пигменты на основе фосфатов металлов, ферриты и другие, имеющие низкую токсичность и невысокую стоимость.

Хроматы металлов

Пигменты – хроматы металлов – являются эффективными ингибиторами как анодного, так и катодного процесса электрохимической коррозии. Противокоррозионное действие хроматов обусловлено их растворением в воде в процессе эксплуатации покрытия, сопровождающимся образованием комплексных хромат-ионов, которые на анодных участках взаимодействуют с ионами металла, что приводит к образованию ингибирующего комплекса на подложке:



На катодных участках хромат-ионы восстанавливаются с образованием пленок гидроксида или оксида хрома, способствующих пассивации металла:



Грунтовочный цинковый крон представляет собой высокоосновный хромат цинка (см. п. 7.1), структура которого образована кристаллическими решетками ZnO и CrO_3 . Малорастворим в воде, растворим в кислотах и щелочах. Пигмент желтого цвета, имеет невысокие пигментные свойства, но обладает сильным противокоррозионным действием вследствие основного характера (рН водной вытяжки более 7) и пассивирующей способности хромат-ионов, образующихся в покрытии в результате частичного растворения пигмента в воде и способности пигмента увеличивать адгезию покрытий к металлической подложке.

Цинковые крона широко применяются для пигментирования грунтовок по цветным и черным металлам.

Стронциевый крон представляет собой хромат стронция SrCrO_4 . Пигмент лимонно-желтого цвета. Ограниченно растворим в воде, легкорастворим в кислотах и щелочах. Применение ограничено невысокими пигментными свойствами, токсичностью и большим расходом хромовых солей на его изготовление (в 2,5–3,0 раза больше, чем на грунтовочный цинковый крон). Применим

как противокоррозионный пигмент для грунтовок по легким сплавам и для водоразбавляемых грунтовок. Последнее обусловлено тем, что в отличие от цинкового крона данный пигмент не взаимодействует с карбоксил- и гидроксилсодержащими водоразбавляемыми пленкообразователями.

Стронциевый крон получают осадочным методом путем обменной реакции между нитратом стронция и хроматом натрия.

Бариево-калиевый крон представляет собой смешанный хромат бария и калия $Ba_2CrO_4 \cdot K_2CrO_4$, кристаллизующийся в тетрагональной системе. Пигмент желтого цвета, частично растворим в воде, легко растворим в кислотах. С пленкообразователями химически не взаимодействует и не вызывает их желатинизации. Обладает пониженными пигментными и высокими противокоррозионными свойствами, благодаря высоким значениям pH водной вытяжки, растворимости в воде, присутствию пассивирующего и окисляющего хромат-иона.

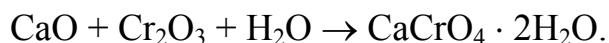
Применяется в основном для пигментирования лакокрасочных материалов, используемых для противокоррозионной защиты черных металлов.

Крон получают путем прокаливании при 600–700°C смеси карбоната бария и бихромата калия:



Кальциевый крон представляет собой безводный хромат кальция $CaCrO_4$. Пигмент желтого цвета, частично растворим в воде. По свойствам аналогичен бариево-калиевому крону. Обладает повышенной термостойкостью и противокоррозионным действием. Используется ограниченно (как добавка для пигментирования термостойких грунтовок).

Получают безотходным осадочно-прокалочным методом путем обработки суспензии извести хромовым ангидридом и последующим обезвоживанием кристаллогидрата хромата кальция при высокой температуре:



Свинцовые пигменты

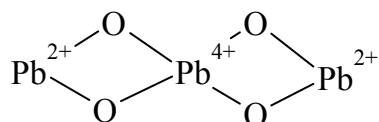
Свинцовые белила – рассмотрены выше (см. п. 4.4).

Оксид свинца PbO существует в двух кристаллических структурах: тетрагональной α -модификации красно-коричневого цвета, называемой глетом, и ромбической β -модификации желтого цвета,

называемой массикотом, которая устойчива (термодинамически) при температурах выше 489°C. Однако при быстром охлаждении она может существовать и при комнатной температуре неопределенно долгое время в метастабильном состоянии.

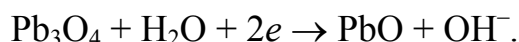
Оксид свинца как самостоятельный пигмент потерял свое значение, но он является полуфабрикатом для изготовления свинцового сурика, цианамид свинца и многих других пигментов и всегда присутствует в больших или меньших количествах как примесь в свинцовом сурике и свинцовом порошке.

Свинцовый сурик представляет собой свинцовую соль орто-свинцовой кислоты:



Пигмент красно-оранжевого цвета, частично растворим в воде, растворим в минеральных кислотах. Теоретически должен содержать 34,89% PbO₂, практически содержит 26–33% PbO₂. Благодаря присутствию примеси оксида свинца (II), имеющего основной характер, реагирует с карбоксилсодержащими пленкообразователями и вызывает сравнительно быструю желатинизацию. Поэтому в данных случаях применяют «высокопроцентный» «незагущающий» свинцовый сурик, содержащий минимальное количество свободного оксида свинца, и замесы сурика с карбоксилсодержащими пленкообразователями для хранения не готовят. С другой стороны, реакционноспособность сурика обеспечивает дополнительное структурирование пленкообразователей в покрытиях, что повышает их деформационно-прочностные и изолирующие свойства.

Обладает исключительно высоким противокоррозионным действием. Это обусловлено его способностью связывать коррозионно-активные агенты, пассивировать металл, обеспечивать катодную защиту. При эксплуатации покрытий, содержащих свинцовый сурик, на микрокатодных участках стальной поверхности в области pH = 9–10 имеет место восстановление свинцового сурика с образованием хорошо растворимого оксида свинца:

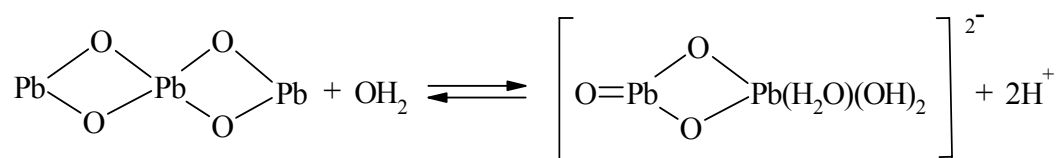


Оксид свинца растворяется с образованием ионов свинца, легко взаимодействующих с коррозионно-активными ионами с образованием нерастворимых соединений, уплотняющих структуру

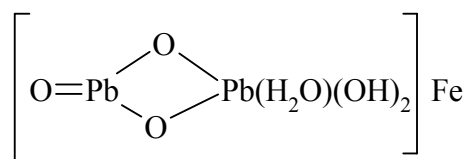
покрытия. Кроме того, образование свинцовых мыл в покрытии способствует увеличению стойкости пленкообразователей к гидролизу, что особенно важно для сохранения высокой адгезионной связи пленки на микрокатодных участках при высоких значениях pH и затруднения восстановления кислорода.

Ионы свинца реагируют с жирными короткоцепными кислотами C₆–C₈, получающимися в результате деструкции алкидных пленкообразователей в процессе сушки и способствующими коррозии металлической подложки, с образованием солей, которые адсорбируются на поверхности микроанодов и формируют пассивирующую пленку.

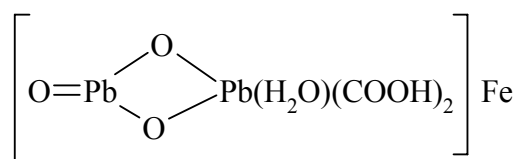
На микроанодных участках металлической поверхности происходит гидролиз свинцового сурика с образованием комплексной кислоты:



Эта кислота способна образовывать с ионами железа стабильный комплексный ингибитор коррозии:

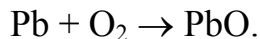


или, с участием функциональных групп пленкообразователей, аналогичный адгезионный ингибирующий комплекс:

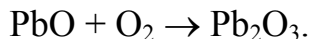


Свинцовый сурик токсичен, поэтому он используется (в гранулированном или капсулированном виде) для пигментирования лакокрасочных материалов, предназначенных для противокоррозионной защиты особо важных стальных сооружений: портовых сооружений, судов, доков и т. д. В покрытиях по цветным металлам (алюминий, магний, их сплавы, оцинкованное железо) свинцовый сурик непригоден, так как образует с ними гальваническую пару, что способствует развитию коррозионных процессов на под-

ложке в процессе эксплуатации покрытия. Производство свинцового сурика осуществляется двухступенчатым процессом гетерофазного окисления. Сначала расплавленный свинец окисляют кислородом увлажненного воздуха при 480–500°C до PbO, содержащего 5–15% металлического свинца:



Затем полученный глет-полуфабрикат доокисляют в муфельных печах в сурик при температуре 350–400 °C:



Цианамид свинца представляет собой кристаллизующуюся в ромбической системе свинцовую соль цианамида PbCN₂.

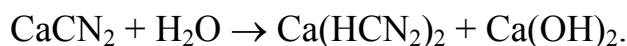
Пигмент желтого цвета, в воде практически нерастворим, сравнительно легко растворяется в кислотах. Разлагается при 250°C. В принципе способен к взаимодействию с карбоксилсодержащими пленкообразующими веществами. Однако образование свинцовых мыл с достаточно высокой скоростью идет только в пленочном состоянии при доступе кислорода воздуха. Поэтому лакокрасочные материалы, содержащие цианамид свинца, при хранении не загустевают и не желатинируют. Кроме того, благодаря игольчатой форме частицы пигмента в жидких лакокрасочных материалах при хранении практически не оседают.

Цианамид свинца обладает сравнительно высокой укрывистостью, красящей способностью, свето- и атмосферостойкостью и сильным противокоррозионным действием. Последнее обусловлено основным характером пигмента (рН водной вытяжки 8,0–8,3) и дополнительным структурообразованием пленкообразователей в покрытиях. Отличительной особенностью покрытий, пигментированных цианамидом свинца, является долговременное (до 6 лет) защелачивание подложки в процессе эксплуатации покрытий, что гарантирует их высокое защитное действие.

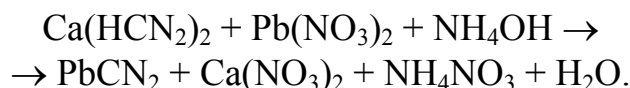
Ввиду токсичности применение цианамида свинца ограничено. Он используется (совместно с баритом и железным суриком) для пигментирования некоторых видов лакокрасочных материалов, предназначенных для противокоррозионной защиты транспортных средств, железнодорожных и морских сооружений. Покрытия служат 12–16 лет.

Цианамид свинца получают осадочным методом путем обменной реакции цианамида кальция и нитрата или ацетата свинца. В качестве исходных продуктов используют известь и уголь,

смесь которых обрабатывают при высокой температуре (около 1000°C) азотом и получают плав, содержащий 60% цианмида кальция. Далее плав выщелачивают водой, в результате чего образуется раствор кислой соли цианмида кальция:



Этот раствор сливают с раствором соли свинца в присутствии аммиака:



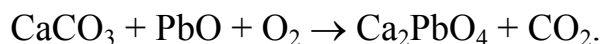
После осаждения и вызревания осадок промывают декантацией или репульпацией и высушивают.

Плюмбат кальция представляет собой кальциевую соль ортосвинцовой кислоты Ca_2PbO_4 . Цвет пигмента колеблется от светлоскремового до красного. При действии воды медленно гидролизуются. Активен по отношению к карбоксилсодержащим пленкообразующим веществам, вызывает их загустевание, желатинизацию, а в покрытиях обеспечивает дополнительное структурирование и повышение деформационно-прочностных и изолирующих свойств. Плюмбат кальция обладает высокой укрывистостью и атмосферостойкостью.

По своему противокоррозионному действию плюмбат кальция превосходит свинцовый сурик. Он тормозит как анодный, так и катодный процесс электрохимической коррозии. При эксплуатации покрытий, пигментированных плюмбатов кальция, происходит сильное защелачивание подложки вследствие образования гидроксида кальция при гидролизе пигмента; это тормозит коррозионный процесс.

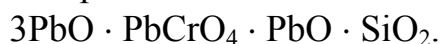
Применение плюмбата кальция ограничено его высокой токсичностью. В отличие от свинцового сурика он может быть использован в покрытиях по оцинкованному железу.

Плюмбат кальция получают прокалочным методом – высокотемпературной обработкой смеси карбоната кальция и глета в присутствии кислорода воздуха:



Некоторое распространение в качестве противокоррозионных пигментов наряду с плюмбатов кальция получили плюмбаты стронция и бария.

Силикохромат свинца по химическому составу представляет собой основной силикохромат свинца:

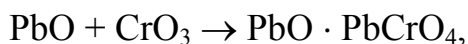


Пигмент относится к так называемым керновым пигментам – его частицы представляют собой ядро SiO_2 , покрытое сверху оболочкой из хроматов свинца различной основности. Благодаря такому строению частиц в единице массы пигмента содержится значительно меньше токсичных хроматов свинца.

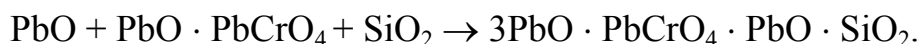
По противокоррозионным свойствам силикохромат свинца не уступает свинцовому сурику. Это обусловлено тем, что противокоррозионное действие пигмента определяется преимущественно составом его поверхностных слоев, подвергающихся в покрытии выщелачиванию водой и генерирующих ингибирующие коррозию ионы. Так как растворимость свинцовых солей мала, то процесс растворения поверхностных слоев в покрытии протекает длительное время и тонкого слоя хроматов свинца на поверхности частиц силикохромата свинца достаточно, чтобы обеспечить противокоррозионное действие покрытия на весь период эксплуатации.

Силикохромат свинца широко используется для пигментирования органо- и водоразбавляемых лакокрасочных материалов, предназначенных для противокоррозионной защиты.

Силикохромат свинца получают безотходным прокалочным методом. На первой стадии процесса из оксида свинца и хромового ангидрида получают основной хромат свинца:



который затем подвергают прокаливанию в присутствии кремнийсодержащего сырья (кварц, диатомит):



Фосфаты металлов

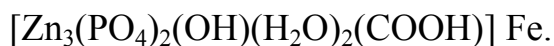
Использование фосфатов металлов в качестве противокоррозионных пигментов получило развитие в связи с необходимостью замены токсичных хром- и свинецсодержащих пигментов.

Механизм противокоррозионного действия защитных покрытий, пигментированных фосфатными пигментами, включает диссоциацию фосфатов под действием воды, проникающей в лакокрасочное покрытие, с образованием комплексной кислоты:



Комплексная кислота или ее комплексы с пленкообразователями реагирует с ионами железа на анодных участках с образова-

нием стабильных, прочно удерживаемых комплексных ингибиторов коррозии:



Фосфат цинка представляет собой кристаллогидрат фосфата цинка $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, кристаллизующийся в ромбической системе. Пигмент белого цвета, малорастворим в воде, легко растворим в кислотах. Противокоррозионное действие фосфата цинка обусловлено образованием на анодных участках комплексного ингибитора коррозии, а в сочетании с хроматными пигментами — ускорением их растворения в процессе эксплуатации покрытий.

Фосфат цинка дешев и малотоксичен. Его получают осадочным методом путем обработки цинксодержащего сырья фосфорной кислотой.

Фосфат хрома представляет собой кристаллогидрат фосфата хрома $\text{CrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Пигмент рентгеноаморфен, зеленого цвета. Его растворимость в воде очень низкая, стоек к кислотам и щелочам.

Если в покрытиях фосфат хрома используется самостоятельно, он не только не тормозит коррозионный процесс, но, наоборот, несколько ускоряет его из-за наличия небольшого количества примесных сульфат-ионов и низкого pH водной вытяжки. В смесях с хроматными пигментами фосфат хрома заметно увеличивает их противокоррозионное действие вследствие ускорения растворения хроматов при более низких pH среды.

Малотоксичен, сравнительно широко используется для пигментирования противокоррозионных фосфатирующих грунтовок, например на основе поливинилбутираля.

Получают осадочным методом путем восстановления Cr^{6+} до Cr^{3+} в кислой среде.

Металлические порошки

Металлические порошки использовали в качестве пигментов сравнительно давно, главным образом для придания покрытиям различных декоративных эффектов. Начиная с конца XIX в. основным назначением металлических пигментов является повышение противокоррозионных и защитных свойств лакокрасочных покрытий.

Алюминиевая пудра представляет собой частицы металлического алюминия, покрытые оболочкой из оксидов алюминия, парафина или стеарина. Частицы алюминиевой пудры имеют чешуйчатую форму, толщина чешуек около 1 мкм, длина и ширина от 40 до 100 мкм.

Алюминиевая пудра сравнительно легко взаимодействует с кислотами и щелочами, в том числе с пленкообразователями, содержащими карбоксильные и эпоксидные группы.

Частицы алюминиевой пудры, благодаря наличию на их поверхности парафина (0,8–2,0%), обладают способностью всплывать в лакокрасочной пленке и располагаться параллельно поверхности (листоваться), образуя вблизи поверхности органического покрытия металлическое покрытие, состоящее из плотно упакованных чешуек алюминиевой пудры. Свойства алюминиевой пудры определяют ее назначение в покрытиях: 1) придание покрытиям характерной декоративности (металлического блеска); 2) повышение отражательной способности покрытий к любым видам излучения (видимый свет, тепловое, УФ, что приводит к повышению укрывистости, свето- и теплоотражательной способности покрытий; 3) повышение изолирующей способности покрытий.

Алюминиевая пудра предназначена для пигментирования лакокрасочных материалов, используемых для окраски бензохранилищ, вагонов-холодильников и других подобных изделий. Отражение солнечных лучей снижает температуру таких объектов на 5–10°C. Благодаря способности всплывать алюминиевую пудру с успехом применяют с дешевыми битумными лаками, черный цвет которых полностью укрывается блестящими частицами алюминия.

Основным показателем, определяющим применение алюминиевых порошков в качестве пигментов, является их способность к всплыванию. Этот показатель количественно оценивают путем определения укрывистости на воде, т. е. площади поверхности воды, которую может покрыть ровным слоем 1 г алюминиевой пудры. Этот показатель колеблется от 3000 до 30 000 см²/г в зависимости от обработки пигмента. Листующиеся сорта всплывают и образуют поверхность с металлическим блеском, нелистующиеся – серую суспензию.

Краски с алюминиевой пудрой часто изготавливают непосредственно перед применением во избежание загустевания. Пудра поставляется потребителям в сухом виде или в виде пасты в органическом растворителе.

Алюминиевую пудру получают преимущественно методом дробления в жидкой среде в присутствии ПАВ (например, бензина с олеиновой кислотой). Сырьем служит алюминиевая фольга, которая подвергается дроблению и истиранию в специальных дробилках в присутствии парафина или стеарина и в отсутствие кислорода

воздуха (в среде инертного газа). Последнее обстоятельство обусловлено тем, что высокодисперсная алюминиевая пудра с воздухом образует взрывоопасные смеси, а причиной взрыва является электризуемость чешуйчатых частиц и образование статического электричества. Для придания частицам зеркального блеска их полируют, пропуская через щетки, и выдерживают 20–30 суток для ориентации адсорбционного слоя стеариновой кислоты. Хранят и перевозят алюминиевую пудру в герметично закрытой таре.

Цинковая пыль представляет собой высокодисперсные частицы металлического цинка, покрытые тонкой оболочкой оксида и гидроксида цинка. Сравнительно легко взаимодействует с кислотами и щелочами. Цвет пигмента – серый.

Основное назначение цинковой пыли – пигментирование противокоррозионных протекторных грунтовок. Высокие противокоррозионные свойства цинковой пыли обусловлены тем, что цинк имеет электрохимический потенциал ниже, чем железо, поэтому в электрохимической паре цинк – железо, возникающей в покрытии в присутствии воды, частицы пигмента выполняют роль анода и растворяются в процессе эксплуатации покрытия, а металлическая подложка – роль катода, в результате чего имеет место пассивация стали за счет подщелачивания.

В процессе дальнейшей эксплуатации цинкнаполненных покрытий происходит уплотнение структуры покрытий за счет взаимодействия ионов цинка с диоксидом и оксидом углерода, находящимися в воздухе. Это сопровождается образованием нерастворимых карбонатов цинка, уплотняющих структуру пленки, что приводит к торможению коррозионного процесса.

Цинковая пыль находит применение для протекторной защиты рулонных стальных листов, предназначенных для штамповки и вытяжки.

Цинковую пыль получают распылением расплавленного металла – атомизацией, либо конденсацией паров в бескислородной среде.

Пыль, полученная атомизацией, имеет сферические частицы 2–3 мкм; для пыли, полученной конденсацией, характерна неправильная форма частиц и повышенное содержание оксидов.

Свинцовый порошок представляет собой высокодисперсные частицы металлического свинца, покрытые оболочкой из оксидов свинца, стеарина или парафина. Основное назначение свинцового порошка – пигментирование противокоррозионных лакокрасоч-

ных материалов. В отличие от алюминиевой пудры в покрытиях свинцовый порошок не листуется.

Противокоррозионные свойства свинцового порошка обусловлены действием многих факторов:

1) протекторной защитой стальной подложки в области микрокатонов, так как при $pH > 8$ свинец имеет электрохимический потенциал ниже, чем у железа;

2) ослаблением диффузии к подложке коррозионно-активных газов благодаря тому, что в высокодисперсном состоянии свинец реагирует с этими газами; образуются нерастворимые соли свинца (сульфаты, карбонаты и др.), уплотняющие пленку и повышающие ее изолирующую способность;

3) образованием свинцовых мыл с карбоксилсодержащими пленкообразователями, в результате чего снижается гидрофильность полярных групп, увеличивается непроницаемость покрытия, повышается стойкость пленкообразователя к гидролизу;

4) образованием свинцовых солей с низкомолекулярными кислотами – продуктами окислительной деструкции пленкообразователей, появляющимися в покрытиях в процессе их высокотемпературного отверждения и эксплуатации при повышенных температурах; кислые продукты деструкции способствуют коррозии, а в виде свинцовых солей они адсорбируются на поверхности микроанодов и ингибируют коррозионный процесс.

Существенный недостаток – высокая токсичность.

Свинцовые порошки получают распылением расплавленного свинца с последующим измельчением частиц в шаровых мельницах в присутствии парафина или стеарина или восстановлением оксида свинца синтез-газом.

Порошки меди и бронзы представляют собой высокодисперсные чешуйчатые способные к листованию частицы меди и ее сплавов. Обладают заметной реакционной способностью к кислотам, могут взаимодействовать с карбоксильными группами пленкообразователей.

Основное назначение этих пигментов – придание покрытиям металлического декоративного эффекта. Вследствие токсичности соединений меди данные пигменты ограниченно применяются лишь в необрастающих покрытиях для морских судов, порошки меди и бронзы входят также в состав некоторых полиграфических красок.

Порошки меди и бронзы получают путем размолла металла в шаровых мельницах.

Порошки нержавеющей стали, титана, хрома, никеля имеют частицы чешуйчатой формы, получаемые дроблением металлов. Основное назначение пигментов – наполнение противокоррозионных лакокрасочных материалов. Противокоррозионное действие чешуйчатых металлических пигментов обусловлено возрастанием изолирующей способности покрытий при их наполнении частицами чешуйчатой формы, способными к листованию.

Ферриты цинка и кальция $ZnFeO_2$, $CaFeO_2$: противокоррозионное действие этих пигментов обусловлено их способностью образовывать соли с жирными кислотами пленкообразователей, что затрудняет проникновение воды и кислорода через покрытие, а также основным характером водной вытяжки. Кроме того, при высоком наполнении покрытия ферритами электрическая проводимость покрытия становится сравнимой с проводимостью подложки. Поскольку электрохимический потенциал ферритов ниже, чем железа, в таком покрытии начинает действовать механизм катодной защиты (аналогично действию цинковой пыли).

Метаборат бария $Ba(BO_2)_2$ – ингибитор анодного процесса. Раствор метабората бария под покрытием имеет $pH \approx 9,3$. Роль метабората бария заключается в буферировании раствора на границе подложка – покрытие.

Среди других производных борсодержащих кислот в качестве противокоррозионных пигментов используют бораты кальция и цинка, бораты силиката и алюмосиликата кальция и других металлов.

10.2. Пигменты для противообрастающих составов и бактерицидные пигменты

Наибольшее значение противообрастающие лакокрасочные материалы и покрытия на их основе имеют для окраски подводной части морских судов. В середине XIX в., с появлением судов со стальной обшивкой и корпусом, появилась необходимость их защиты от коррозионного действия морской воды. Однако органические покрытия – весьма благоприятная среда обитания морских растительных и животных организмов, поэтому на поверхности органического покрытия, эксплуатирующегося в морской воде, появляется слой обрастания, состоящий из баянусов, мидий, мшанок, гидроидов, бурых и красных водорослей. Этот процесс протекает весьма быстро – за полгода эксплуатации в тропических морях толщина слоя обрастания на покрытии достигает полуметра.

Обрастание приводит к уменьшению скорости судна и значительному повышению расхода топлива.

Одним из наиболее эффективных способов защиты подводной части судов от обрастания является нанесение противообрастающих покрытий, основным активным началом которых является специальный пигмент, обладающий способностью при действии морской воды выщелачиваться с выделением токсичных веществ. В результате этого на определенном расстоянии от покрытия в морской воде образуется зона с повышенным содержанием токсичного вещества, внутри которой микроорганизмы-обрастатели погибают, благодаря чему обрастание покрытия исключается.

В качестве пигментов для необрастающих покрытий применяют соединения меди, ртути, цинка, олова, мышьяка и других металлов, из которых наиболее распространены Cu_2O , CuCNS , HgO . При взаимодействии с морской водой такие пигменты образуют продукты, обладающие заметной растворимостью:



Поэтому при контакте покрытия с морской водой образуются ионы-токсины (например, Cu^{2+}), диффундирующие к поверхности покрытия и в прилегающие к нему слои морской воды.

Основное назначение *бактерицидных пигментов* – предотвращать рост бактерий и грибов на поверхности лакокрасочных покрытий. Особенно важно бактерицидное действие пигментов для покрытий, эксплуатируемых во влажной атмосфере при повышенной температуре (например, в условиях тропиков), а также при наличии в составе покрытий веществ, провоцирующих рост бактерий и грибов (производных целлюлозы, белков и пр.), например, для покрытий на основе воднодисперсионных лакокрасочных материалов.

В качестве бактерицидных пигментов используют оксид ртути (II) и оксид меди (I), метаборат бария $\text{BaB}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Эти пигменты обеспечивают защиту от бактериального воздействия при генерировании 1–10 мг токсичных ионов (ртути и меди) со 100 см^2 поверхности покрытия в течение суток.

Белый пигмент метаборат бария незначительно растворим в воде (0,3%), рН водной вытяжки – 10,0–10,5. Придает пленкам стойкость к действию плесневых грибов и микроорганизмов, стойкость к мелению, имеет высокие противокоррозионные свойства. Применяется, главным образом, с эпоксидными пленкообразователями.

10.3. Пигменты для светотехнических составов

В основе действия пигментов для светотехнических покрытий лежит явление люминесценции – способность веществ излучать свет при различных видах энергетического воздействия. Различают пигменты для флуоресцирующих покрытий и фосфоресцирующих покрытий временного и постоянного действия, а также для светоотражающих покрытий, имеющих коэффициент отражения, близкий к 100%.

Флуоресцирующие пигменты

Флуоресценция – выделение излучения с определенной длиной волны (цветом) за счет поглощения дневного света. В определенной степени этим свойством обладают все цветные пигменты, однако значительная часть падающего дневного света не трансформируется в излучение, а выделяется в виде теплоты.

Флуоресцирующие красители и пигменты трансформируют энергию, поглощаемую из УФ-лучей и видимых коротковолновых лучей дневного света в видимые световые лучи с максимумом в длинноволновой части спектра, которые суммируются с избирательно отраженными лучами падающего света, благодаря чему отраженные лучи становятся в 1,5–2 раза ярче, чем у обычных пигментов (рис. 9).

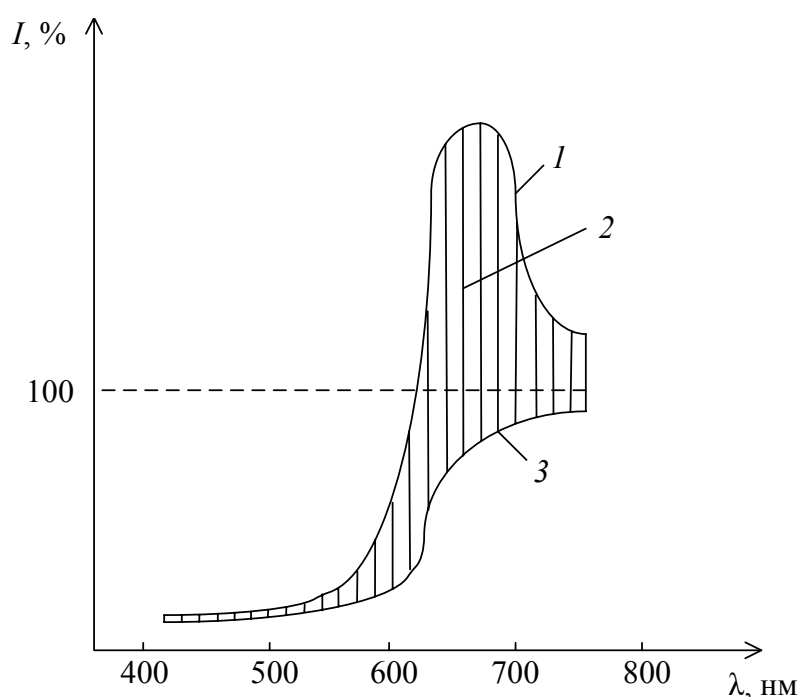
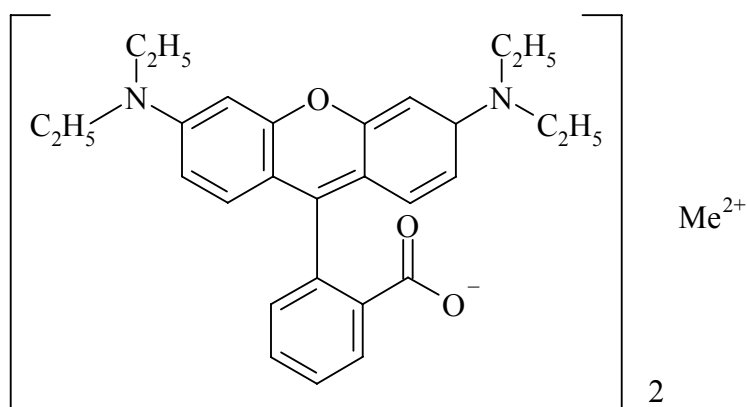


Рис. 9. Отражение света флуоресцирующим органическим пигментом:
1 – флуоресцирующий пигмент; 2 – дополнительное свечение;
3 – нефлуоресцирующий пигмент

Заметным флуоресцирующим эффектом обладают органические красители и пигменты, плоские молекулы которых имеют цепи сопряженных двойных связей и «жесткую» структуру, затрудняющую вращение и тепловые движения ее отдельных частей при поглощении лучей. В таких молекулах поглощаемая энергия в основном расходуется на «возбуждение», т. е. на переход электронов на более высокие энергетические уровни. Как во время облучения, так и некоторое время после него возбужденные электроны, возвращаясь на свой нормальный уровень, выделяют кванты с несколько меньшей энергией, чем ранее поглощенные, что и обуславливает увеличение длины волны, т. е. сдвиг яркости в оранжево-красную область спектра.

Классические флуоресцирующие пигменты – красители трифенилметанового ряда, переведенные в нерастворимое состояние.

Например, Родамин С, молекулы которого имеют дополнительную связь через кислородный мостик, что придает ей большую «жесткость»:



Флуоресцирующие пигменты характеризуются пониженной укрывистостью, низкой светостойкостью, нестабильностью флуоресцирующего действия. Они применяются для пигментирования лакокрасочных материалов, предназначенных для получения покрытий сигнального назначения на всех видах транспорта (дорожные знаки, маркировка локомотивов, навигационные знаки и т. д.).

Фосфоресцирующие пигменты

Фосфоресценция – способность вещества излучать свет после прекращения светового воздействия. В качестве фосфоресцирующих пигментов временного действия используют химически чистый сульфид цинка с добавкой металла-активатора (висмута,

меди, марганца, серебра). Внедрение металла-активатора в кристаллическую решетку сульфида цинка осуществляется при высокой температуре в присутствии так называемых плавней, которыми служат вещества, инертные по отношению к сульфиду цинка – хлориды и фториды металлов первой и второй групп и их смеси.

При действии света на фосфоресцирующие пигменты происходит усиленный переход электронов на орбиты, отвечающие повышенному энергетическому состоянию. После прекращения светового воздействия идет обратный процесс, сопровождающийся выделением квантов света.

Фосфоресцирующие пигменты временного действия используют для пигментирования лакокрасочных материалов, предназначенных для получения маркировочных, индикаторных покрытий стрелок и шкал приборов и оборудования, светящихся надписей и т. д.

Фосфоресцирующие пигменты постоянного действия способны излучать свет в отсутствие светового воздействия за счет внутреннего источника энергии. Они представляют собой химически чистый сульфид цинка, смешанный с небольшим (сотые доли процента) количеством радиоактивной соли радия, тория и их смесей. Радиоактивные элементы являются источником α -частиц, которые при ударе о грани кристалла сульфида цинка за счет сильного механического воздействия вызывают вспышку света – сцинтилляцию. Достаточно большое число таких вспышек приводит к появлению равномерного свечения всей подвергающейся излучению поверхности. Кроме того, β - и γ -частицы, выделяющиеся из радиоактивной составляющей фосфоресцирующего пигмента, вызывают в сульфиде цинка усиление электронных переходов и выделение квантов света, воспринимаемых как равномерное свечение.

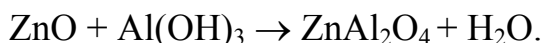
Наиболее часто радиоактивная составляющая фосфоресцирующих пигментов постоянного действия представляет собой смесь нескольких радиоактивных изотопов, так как при этом удастся оптимизировать срок действия покрытия и период полураспада радиоактивного вещества. Например, для радиотория период полураспада равен 1,9 года, мезоторий при распаде превращается в радиоторий, количество которого таким образом поддерживается относительно постоянным в процессе эксплуатации покрытия, а количество мезотория, отвечающее предельному сроку эксплуатации покрытия (например, период морального старения прибора), можно рассчитать.

Фосфоресцирующие пигменты постоянного действия предназначены для пигментирования лакокрасочных материалов, используемых для нанесений шкал приборов и аппаратов, надписей и т. д. Применение таких материалов очевидно ограничено высокой стоимостью радиоактивных веществ и повышенными требованиями техники безопасности при работе с ними.

Светоотражающие пигменты

Эти пигменты применяются для окраски осветительной арматуры. Алюминат цинка ZnAl_2O_4 – пигмент белого цвета, характеризуется малой селективной поглощаемостью во всей видимой части спектра и высоким коэффициентом диффузного отражения, приближающимся к 100%.

Алюминат цинка получают путем прокаливания шихты:



Монотитанат магния $\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ – пигмент белого цвета, гексагональной структуры, с коэффициентом отражения 96%. Кроме светотехнических составов монотитанат магния используется в лакокрасочных материалах для термостойких покрытий и в фотоотверждаемых лакокрасочных материалах, так как он незначительно поглощает УФ-лучи и поэтому не препятствует отверждению пленки по всей толщине покрытия; отличается очень малой склонностью к мелению.

Монотитанат магния получают мокрым смешением гидроксида титана, взятого до солевой обработки (см. получение диоксида титана сернокислотным способом, п. 4.1), с основным карбонатом магния $2\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ с добавкой 1,5–4,0% хлорида магния, снижающего температуру и повышающего полноту перехода в монотитанат магния при прокаливании в течение 2 ч при 850°C.

Термоиндикаторные пигменты

Термоиндикаторные, или термочувствительные, пигменты обладают способностью менять свой цвет при достижении определенной температуры. Термоиндикаторные пигменты предназначены для изготовления красок и карандашей, используемых для визуального измерения температуры в тех случаях, когда затруднено применение обычных методов термометрии или нецелесообразна установка приборов для разовых замеров, например на вращающихся деталях и т. д. Точность резкого температурного перехода цвета покрытий невелика (± 5 – 10°C).

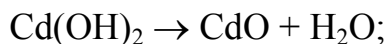
Различают необратимые и обратимые термочувствительные пигменты.

Обратимые термоиндикаторные пигменты представляют собой кристаллические вещества, изменяющие кристаллическую структуру и цвет, при изменении температуры. После охлаждения такие пигменты восстанавливают свою первоначальную структуру и цвет. К обратимым термочувствительным пигментам относятся, например, двойные соли иодоводородной кислоты $\text{HgI} \cdot 2\text{AgI}$ и $\text{HgI} \cdot 2\text{CuI}$, изменяющие цвет в интервале температур 40–60°C с желтого на коричневый; соединения галогенидов кобальта и никеля с гексаметилентетрамином, изменяющие цвет при потере кристаллизационной воды несколько раз: например,

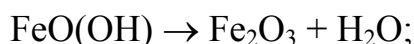


при комнатной температуре имеет розовый цвет, при нагревании до 35–40°C становится голубым, при 55–65°C – желтым, при 200°C – фиолетовым. При снижении температуры поглощает влагу из воздуха и в течение нескольких часов восстанавливает исходный цвет.

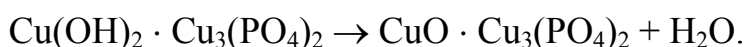
Необратимые термоиндикаторные пигменты представляют собой химические соединения, в которых при определенной температуре протекают химические процессы, приводящие к изменению их цвета. Большинство цветовых переходов связано с потерей кристаллизационной и гидратной воды. Например, при температуре 200°C гидроксид кадмия меняет цвет с белого на красный:



при 280°C гидратированный оксид железа – с желтого на красный:



при 650°C основной фосфат меди – с серого на зеленый:



Температурный интервал цветовых переходов этих пигментов охватывает диапазон 100–900°C. Существуют термоиндикаторные пигменты, которые при нагреве меняют свой цвет несколько раз.

Термостойкие пигменты

Для окраски корпусов тепловых двигателей, обшивки печей и другого энергетического и химического оборудования, обшивки реактивных самолетов, ракет и космических кораблей требуются термостойкие покрытия. Известно, что отдельные покрытия на ос-

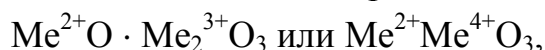
нове кремнийорганических соединений выдерживают нагрев до 700°C, на основе ароматических имидов – до 450°C, на основе фторорганических соединений – до 350°C. Для окраски изделий из керамики и фарфора, изготовления финифти и покрытий по металлам легкоплавкими стекловидными эмалями и глазуриями требуются пигменты, стойкие при температурах обжига изделий 800–1400°C.

Термостойкие пигменты и наполнители должны сохранять свои физико-химические свойства при горячем отверждении покрытий и в процессе длительной эксплуатации покрытий при повышенной температуре, не оказывать каталитического действия, ускоряющего термоокислительную деструкцию покрытий.

К пигментам, повышающим термостойкость покрытий, относят нейтральные оксиды титана (рутил), железа, хрома, алюминиевую пудру, порошки нержавеющей стали, слюду, тальк, барит.

Термостойкими хроматическими пигментами являются некоторые твердые растворы или сложные (смешанные) оксиды металлов типа природных минералов – шпинелей.

Состав сложных оксидов можно выразить общей формулой:



где Me^{2+} – Mg, Zn, Fe, Co, Mn, Ni, Cu, Ca, Sr, Ba, Pb, Cd, Zr; Me^{3+} – Al, Fe, Cr, Mn; Me^{4+} – Ti, Sn, Sb, V, Si.

В этих соединениях стехиометрические соотношения каждого оксида в отдельности сохраняются, но соотношения между оксидами могут изменяться. Имея весьма плотную упаковку атомов в кубической системе, такие соединения отличаются особо высокой стойкостью к длительному воздействию повышенных температур.

Наиболее известны алюмошпинели (собственно шпинели): ZnAl_2O_4 , CoAl_2O_4 ; ферришпинели (ферриты) $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (магнетит), CoFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , CaFe_2O_4 ; хромиты FeCr_2O_4 , CoCr_2O_4 ; цирконосиликаты $(\text{ZrFe})\text{SiO}_4$.

В качестве высокотермостойких и атмосферостойких пигментов также нашли широкое применение титанаты хрома, никеля, сурьмы, ниобия – соли метатитановой кислоты, имеющие кристаллическую решетку рутила. Наибольшее практическое применение находят сложные оксиды, содержащие оксид кобальта.

Пигменты-антипирены

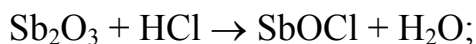
Пигменты-антипирены обладают способностью при высокой температуре выделять вещества, не поддерживающие горение, образовывать на поверхности покрытия пенный слой, изолирующий

зону пламени, или вступать в химические превращения с сильным эндоэффектом. Вследствие этого покрытия, которые их содержат, обладают огнезадерживающими свойствами. Наибольшее распространение в качестве антипиренирующих наполнителей в лакокрасочных материалах получили гидратированные оксиды и карбонаты металлов, а также соединения бора.

Карбонат магния – это природный минерал или синтетический продукт состава $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, выделяющий при температуре пламени воду и углекислый газ.

Гидроксид алюминия выделяет при температуре пламени гидратную воду в количестве около 35% от массы пигмента.

Триоксид сурьмы Sb_2O_3 применяется как синергетик галогенсодержащих антипиренов. При температуре пламени триоксид сурьмы взаимодействует с хлороводородом, выделяющимся при разложении хлорсодержащих антипиренов, с образованием хлорида сурьмы, выделяя при этом пары воды:



Хлорид сурьмы является активным «перехватчиком» радикалов, прерывающим цепную реакцию горения.

Бораты цинка $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ выделяют при температуре пламени гидратную воду и образуют на поверхности покрытия пенный слой, препятствующий испарению горючих веществ в зону пламени.

Пигменты для художественных красок

Современные художественные краски отличаются широким набором используемых в них пленкообразующих систем: масляные (безрастворные) пленкообразователи, растворы синтетических или природных олигомеров и полимеров в органических растворителях или воде, водные дисперсии полимеров. Разнообразны и виды живописных работ: масляная живопись, станковая и монументальная живопись, плакат, реклама, акварель и т. д. В результате требования к пигментам для художественных красок весьма многообразны. В частности, помимо общих требований по укрывистости, красящей способности, дисперсности и другим показателям пигменты для художественных красок должны обладать чистым насыщенным цветом, воспроизводимым от партии к партии выпускаемого пигмента, высокой атмосферо- и светостойкостью,

стойкостью к действию воды и агрессивных атмосферных газов, совместимостью друг с другом. В отдельных случаях требуется некоторая «прозрачность» пигмента, т. е. способность давать лакокрасочные покрытия.

Практически все рассмотренные выше пигменты используются в художественных красках. Кроме того, для этой цели применяются пигменты, которые не получили широкого распространения вследствие токсичности ($\text{ПДК} < 0,02 \text{ мг/м}^3$) или высокой стоимости. Дополнительно к той цветовой гамме, которую дают пигменты общего назначения, в том числе органические пигменты, в художественных красках используются специально производимые для этого вида лакокрасочных материалов и рассматриваемые ниже пигменты.

Желтый кадмий представляет собой сульфид кадмия CdS с небольшим содержанием сульфида цинка (0,1–0,5%), кристаллизующийся в гексагональной системе.

Регулирование цветовых оттенков (лимонный, светло-желтый, золотисто-желтый, темно-желтый) желтого кадмия осуществляется путем изменения содержания сульфида цинка, с которым сульфид кадмия образует твердые растворы.

С целью снижения стоимости желтый кадмий смешивают с сульфатом бария. Такие смешанные пигменты носят название кадмопоны.

Красные кадмиевые пигменты представляют собой твердые растворы сульфида и селенида кадмия $\text{CdS} \cdot n\text{CdSe}$. В зависимости от значения n цвет пигмента колеблется от оранжевого до пурпурного. Пигмент кристаллизуется в кубической и гексагональной системах. Имеет высокие пигментные свойства, свето- и атмосферостоек. С целью снижения стоимости красный кадмий смешивают с сульфатом бария и получают красные кадмопоны. С этой же целью селенидо-сульфиды кадмия получают осаждением на каолине – в данном случае получают так называемые кадмолины.

Ртутная киноварь представляет собой сульфид ртути HgS , кристаллизующийся в гексагональной системе. Пигмент красного цвета, характеризуется высокой укрывистостью и красящей способностью. В присутствии паров воды обладает недостаточной светостойкостью. При длительном воздействии света темнеет, что связано с перестройкой кристаллической системы из гексагональной в кубическую – черного цвета.

Ртутно-кадмиевые пигменты представляют собой твердый раствор сульфидов ртути и кадмия, кристаллизующихся в гексаго-

нальной системе. Цвет от оранжевого до пурпурного. Обладают высокой укрывистостью и светостойкостью.

Кобальт фиолетовый темный – безводный фосфат кобальта $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. Пигмент темно-фиолетового цвета. Характеризуются высокой свето- и атмосферостойкостью.

Кобальт фиолетовый светлый – моногидрат фосфата кобальт-аммония $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, и т. д.

Пигменты для полиграфических красок

Лакокрасочные материалы для полиграфической промышленности представляют собой специфический вид продукции. От них требуется целый комплекс не совсем обычных для лакокрасочных материалов свойств, что обусловлено спецификой технологии печатания и получения оттисков при различных способах печати (высокая, офсетная, глубокая, специальные виды печати), особенностями запечатываемых материалов и эксплуатации печатной продукции. Ввиду этого к пигментам для полиграфических красок также предъявляются особые требования.

Пигмент для черно-белой печати, вследствие малой толщины красочного слоя на запечатываемой поверхности бумаги (1–2 мкм), должен быть очень укрывистым, а в случае цветной печати – обладать высокой красящей способностью для получения цветового изображения большой яркости и насыщенности. Для обеспечения этих показателей расход печатных красок в издательской печати составляет около 5 г/м².

В случае триадных красок, когда цветное изображение формируется за счет субтрактивного смешения, красочный слой должен обладать определенной прозрачностью, что достигается применением пигментов с соответствующим дисперсным составом. Средний размер частиц в красочном слое на оттиске на порядок меньше, чем размер частиц в обычных лакокрасочных покрытиях – 0,01–0,05 мкм. Вследствие высокой дисперсности и приближения размеров частиц к длине полуволны падающего света имеет место огибание пигментных частиц световым лучом и достижение некоторой прозрачности красочной пленки. Помимо этого пигменты для триадных красок должны иметь необходимые цветовые характеристики. В частности, цветовое отклонение триадных пигментов должно быть очень мало.

Определенные требования предъявляются к полиграфическим краскам по гляncу, так как он увеличивает насыщенность печат-

ного оттиска и улучшает зрительный эффект печатной продукции. В этой связи частицы пигментов должны иметь достаточно высокую дисперсность и смачиваемость связующим, чтобы при сравнительно небольшой толщине красочной пленки быть полностью погруженными в нее. В противном случае выступающие над поверхностью покрытия частицы пигмента будут рассеивать свет и уменьшать глянец покрытия.

Особенно существенна для полиграфических лакокрасочных материалов способность пигментов адсорбционно взаимодействовать с компонентами пленкообразующих систем и смачиваться связующим, поскольку это определяет устойчивость к флокуляции пигментной суспензии, реологические свойства красок и соответственно весь комплекс физико-химических явлений, происходящих в процессе нанесения краски на оттиск, закрепления краски на оттиске, и, в конечном итоге, печатно-технологические свойства краски.

Хорошая смачиваемость и диспергируемость, малая «жесткость» в связующем – основные требования к пигментам для полиграфических красок. При недостаточной смачиваемости пигмент флокулирует, получается печатная краска с тиксотропными свойствами, высокой, аномальной вязкостью, что вызывает появление различных дефектов печати – снижение красящей способности и блеска оттиска, нарушение переноса краски в узлах печатной машины, накапливание на форме, образование «марашек» или непропечатка изображения, эмульгирование.

Требования к химической стойкости и термостойкости пигментов определяются условиями получения и эксплуатации полиграфических оттисков. Практически для всех случаев пигмент должен быть устойчив к действию кислот, щелочей и воды; если оттиск перекрывается спиртовыми лаками, то к действию спирта; пигменты в красках по пищевым упаковкам должны быть стойкими к действию жиров. Пигменты в маркировочных красках по жести, алюминию или в термозакрепляющихся полиграфических красках, подвергающихся горячему отверждению, должны быть стойкими к действию высоких температур. Пигменты, используемые в красках для плакатов, открыток и другой изопродукции, должны быть светостойкими. К пигментам для полиграфических красок, предназначенных для запечатывания пищевых упаковок, обоев, детских игрушек, предъявляются специальные требования по физиологической безвредности.

В полиграфических красках широко используются органические пигменты. Они высокодисперсны, обладают необходимыми цветовыми характеристиками, некоторые легко диспергируются, многие из них лессируют, что необходимо для создания триадных красок. Наибольшее применение в полиграфических красках получили азопигменты и красочные азолаки, лаки основные, трифенилметановые красители, фталоцианиновые пигменты, технический углерод. Для триадных красок используют лак рубиновый СК, пигмент желтый прозрачный О и голубой фталоцианиновый пигмент; для иллюстрационной одноцветной печати – пигмент оранжевый Ж, алый концентрированный, зеленый фталоцианиновый, желтый светопрозрачный 23 и другие органические пигменты и лаки.

Газовый канальный технический углерод К-354 находит наибольшее применение в производстве полиграфических и специальных печатных красок. Для повышения интенсивности черных красок и придания им синего оттенка вводят некоторое количество трифенилметанового красителя, индулина, лака основного синего или фиолетового. Наоборот, с целью ослабления интенсивности оттисков в цветной печати на бумаге применяют композиции органических пигментов с прозрачными или полупрозрачными белилами – $Al(OH)_3$ и смесь $Al(OH)_3$ с $BaSO_4$. Для печатания рекламной издательской продукции ограничено используют неорганические пигменты (железную лазурь, порошки алюминия, бронзы). Неорганические пигменты, обладающие высокой укрывистостью (диоксид титана, свинцовые крона, оксид хрома, металлические порошки и т. п.), широкое применение нашли в специальных видах печати – по жести, полимерным и упаковочным материалам.

Перламутровые пигменты

Декоративные пигменты серебристого «жемчужного» цвета с отсветом различных цветов спектра все шире применяются для лакокрасочных материалов, окрашивания пластмасс, косметических и других целей. Они используются вместо дорогого изготавливаемого из рыбьей чешуи натурального перламутра.

Современные перламутровые пигменты являются оболочковыми – керновыми пигментами, основу которых составляют тонкие, толщиной не более 0,15 мкм, листочки слюды, покрытые полупрозрачным слоем диоксида титана, оксидами алюминия, олова, кремния, железа и других металлов. Максимальный световой эффект жемчужного отражения достигается только при параллель-

ном расположении пластинчатых частиц пигмента в покрытиях (при листовании).

Ранее применявшиеся перламутровые пигменты на основе карбоната свинца и висмута, вследствие их токсичности и низкого качества, потеряли свое значение.

Современные перламутровые пигменты получают осаждением на тонкие листки слюды очень тонкого слоя гидроксида титана, который после прокаливания при 900°C образует несплошной слой рутила с высоким показателем преломления. При разной толщине слоя отраженные лучи могут иметь различные цвета спектра. Для усиления этого эффекта и получения различных оттенков дополнительно наносят тонкие, неукрывающие слои оксидов алюминия, олова, железа и других металлов. Такие керновые перламутровые пластинчатые пигменты нетоксичны, отличаются высокой атмосферо-, водо- и термостойкостью. Для улучшения условий диспергирования и листования в покрытиях их частицы покрывают полимерами с добавкой смачивающих веществ.

ЛИТЕРАТУРА

.....

Основная

1. Фрейтаг, В. Краски, покрытия и растворители. Состав, производство, свойства и анализ / В. Фрейтаг, Д. Стойе. – СПб.: Профессия, 2007.
2. Беленький, Е. Ф. Химия и технология пигментов / Е. Ф. Беленький, И. В. Рискин. – Л.: Химия, 1974.
3. Ермилов, П. И. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы / П. И. Ермилов, Е. А. Индейкин, И. А. Толмачев. – Л.: Химия, 1987.
4. Индейкин, Е. А. Пигментирование лакокрасочных материалов / Е. А. Индейкин, Л. Н. Лейбзон, И. А. Толмачев. – Л.: Химия, 1986.
5. Кочнова, З. А. Производство пигментированных лакокрасочных материалов / З. А. Кочнова, Т. Н. Фомичева, М. Ф. Сорокин. – М.: МХТИ им. Менделеева, 1980.

Дополнительная

1. Горловский, И. А. Оборудование заводов лакокрасочной промышленности / И. А. Горловский, Н. А. Козулин. – Л.: Химия, 1980.
2. Ермилов, П. И. Диспергирование пигментов / П. И. Ермилов. – Л.: Химия, 1971.
3. Горловский, И. А. Лабораторный практикум по пигментам и пигментированным лакокрасочным материалам / И. А. Горловский, Е. А. Индейкин, И. А. Толмачев. – Л.: Химия, 1990.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ПИГМЕНТЫ. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ	4
2. СВОЙСТВА ПИГМЕНТОВ	8
3. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПИГМЕНТОВ	41
4. БЕЛЫЕ ПИГМЕНТЫ.....	47
4.1. Диоксид титана.....	47
4.2. Оксид цинка	57
4.3. Литопон	63
4.4. Свинцовые белила.....	65
5. БЕЛЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ	67
6. ЧЕРНЫЕ ПИГМЕНТЫ.....	71
6.1. Технический углерод	71
6.2. Черни	73
6.3. Черные железоксидные пигменты	73
7. ЖЕЛТЫЕ, ОРАНЖЕВЫЕ, КРАСНЫЕ И КОРИЧНЕВЫЕ ПИГМЕНТЫ	75
7.1. Крона	75
7.2. Железоксидные пигменты.....	80
8. СИНИЕ И ЗЕЛЕННЫЕ ПИГМЕНТЫ.....	84
8.1. Ультрамарин	84
8.2. Железная лазурь	85
8.3. Оксид и гидроксид хрома.....	86
8.4. Смешанные зеленые пигменты.....	87
9. ОРГАНИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ	89
9.1. Общая характеристика и классификация	89
9.2. Азопигменты.....	91
9.3. Фталоцианиновые пигменты	92
9.4. Полициклические пигменты	95
9.5. Органические пигменты других классов.....	98
9.6. Осажденные органические пигменты	99
10. ПИГМЕНТЫ ЦЕЛЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ	101
10.1. Противокоррозионные пигменты.....	101
10.2. Пигменты для противообрастающих составов и бактерицидные пигменты.....	114
10.3. Пигменты для светотехнических составов.....	116
ЛИТЕРАТУРА	128

Учебное издание

Мартинкевич Александр Александрович
Прокопчук Николай Романович

ПИГМЕНТЫ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Учебно-методическое пособие

Редактор *О. П. Приходько*
Компьютерная верстка *О. П. Приходько*
Корректор *О. П. Приходько*

Подписано в печать 06.03.2014. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 7,6. Уч.-изд. л. 7,8.
Тираж 60 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/12 от 30.12.2013.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.